

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Jean NICOLAS

PREMIÈRE THÈSE

Étude par un nouveau moyen d'un phénomène de diffusion
dans des spinelles ferrimagnétiques

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

État actuel des techniques de mesures et résultats obtenus par les mesures
de chaleur spécifique aux très basses températures (particulièrement pour les substances magnétiques)

Soutenues le 26 février 1966 devant la Commission d'examen

MM. GRIVET

FRIEDEL

VAUTIER

PAUTHENET

Président

} Examineurs

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Jean NICOLAS

PREMIÈRE THÈSE

Étude par un nouveau moyen d'un phénomène de diffusion
dans des spinelles ferrimagnétiques

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

État actuel des techniques de mesures et résultats obtenus par les mesures
de chaleur spécifique aux très basses températures (particulièrement pour les substances magnétiques)

Soutenues le 26 février 1966 devant la Commission d'examen

MM. GRIVET
FRIEDEL
VAUTIER
PAUTHENET

Président

} Examineurs

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PROFESSEURS

Doyen

M. ZAMANSKY

Professeurs

MM. BRELOT	T Analyse supérieure	OLMER	T énergétique générale	AUBOIN	T géologie
PRENANT	T anatomie et histologie comparée	ROUAULT	T électricité (Orsay)	Mme BENOIT-GUEUTAL	T physique nucléaire et radioactivité (Orsay)
GRASSE	T évolution des êtres organisés	GAUTHIER	T mécanique appliquée	MM. BOUGIS	T biologie marine Villefranche/mer
PREVOST	T chimie organique	BARCHIEWITZ	T chimie physique	BRUHAT	T math. MPC
WYART	T Minéralo. & cristal	BROSSEL	T physique atomique	BRUNN	T géologie historique Orsay
TEISSIER	T zoologie	BUSER	T physiologie comparée	CHABBAL	T physique MGP (Orsay)
MANGENOT	T biologie végé. (Orsay)	CAMUS	T physico-végé.	DEHEUVELS	T math. propé.
AUGER	T physique Quantique et relativité	CASTANG	T Physique II thermo(Orsay)	D'ESPAGNAT	T physique théorique (Orsay)
MONNIER	T physiologie générale	CURIEN	T minéralo. & cristal.	FURON	T géologie SPCN
PIVETEAU	T Paléontologie	MOYSE	T physio-végé.(Orsay)	Mme GANS	T génétique
ROCARD	T physique ENS	Mme CHARNIAUX-	T évolution des êtres or-	MM. GENEVES	biologie végétale PCB
CARTAN	T mathématiques ENS	COTTON	ganisés	GUILBERT	T physique CUS Orléans
LAFFITTE	T chimie générale	MM. POSSOMPES	T zoologie	HUPE	T pétrographie
N...	T géométrie supérieure	PULLMANN	T chimie quantique	HOLLANDE	T biolo.géné.
COULOMB	T physique du globe	TEILLAC	T physique nuc.et radioac-	LIONS	T analyse numérique
Mme COUSIN	T biologie animale SPCN		tivité (Orsay)	MAITTE	T chimie PCB
MM. CHRETIEN	T chimie minérale	TONNELAT	T bio. physico. chim. (Orsay)	MEYER	physique propé.
ROCQUET	T zoologie	VILLE	T économétrie	NICOLAS	géologie appliquée
KASTLER	T physique ENS	WILLEMART	T chimie PCB	PANGEL	biologie générale
EPHROSSI	T génétique	DODÉ	T chimie (Orsay)	RAVIER	pétrographie
RIVIERE	T géologie SPCN & sédiment.	FREYMANN	T recherches physiques	ROSEAU	T méca.théorique des fluides
	(Orsay)	GUINOCHE	T biolo.végé.SPCN (Orsay)	ROUBINE	électronique
GAUTHERET	T biologie végétale PCB	ROLLET	T chimie minérale	SILBER	T chimie PCB
LUCAS R.	T recherches physiques	Mme JOSIEN	T chimie SPCN	UEBERSFELD	T électronique
THOMAS A.	T biologie cellulaire	MM. CHEVALLEY	T géométrie algébrique et	YVON	T théories physiques
ARNULF	T optique appliquée		théorie des groupes	HERVE	T mathématiques
MORAND	T physique enseignement	ARNOULT	T électronique Orsay	NERON	T math. MPC (Orsay)
SOLEILLET	T physique PCB	CHAPELLE	T physique I (Orsay)	Mme PECKER WIMEL	T astrophysique
FORTIER	T Mécanique exp. des fluides	DELANGE	T mathématiques I (Orsay)	MM. BALKANSKY	physique MPC
DRACH	T zoologie	DENY	T mathé.géné.(Orsay)	LE CORRE	T électricité
QUENEY	T météo. & dynamique atmos.	GERMAIN	T mécanique théorique des	DELCROIX	T physique théorique (Orsay)
GALLIEN	T embryologie	LUCAS	fluides	GOURDIN	physique théorique (Orsay) des hautes énergies
EICHORN	T botanique	ALLARD	T géologie	LEHMANN	T phys-exp. des hautes énergies
DE CUGNAC	T biologie végétale SPCN	BERTHELOT	T chimie physique	NATAF	T physique nucléaire et radioactivité (Orsay)
CAUCHOIS	T chimie physique		T physique des particules	ECHALIER	biologie animale PCB
MM. THELLIER	T physique du globe	BRICARD	fondamentales (Orsay)	BARRAUD	physiolo. cellulaire
L'HERITIER	T biologie générale Orsay		T météor. et physique de	LIORÉ	physiologie végé. Orsay
GRIVET	T radioélectricité Orsay		l'atmosphère	DARS	géologie structurale & géolo.appli.
PONCIN	T mécanique générale	Mme ALBE FESSARD	T psycho. physio.	CAMEFORT	T botanique (agréation)
DU BREIL	T arith. & théorie des nombres	MM. FRIEDEL	T physique des solides (Orsay)	VICHNIEWSKY	T mécanique industrielle
QUÉLET	T chimie organique	JULIA	T Etudes des moléculaires	BLAQUIERE	électronique (Orsay)
CAIGNARD	T physique appliquée	LENDER	complexes	ARNOUS	T physique théorique
CHAMPETIER	T chimie macromoléculaire	MAGAT	T biologie animale SPCN Orsay	TATIBOUET	chimie (CSU Orléans)
CUVILLIER	T micropaléontologie		T physico-chimie des radio-	MALLAVIN	T math. propé. (Orsay)
JUNG	T géologie		éléments	GAUDEMAR	chimie propé.
TRILLAT	T microscopie et diffrac. élec.	Mme QUINTIN	T électrochimie	PEREZ Y JORBA	physique Exp. des Hautes énergies (Orsay)
WIEMANN	T chimie organ. & structu.	MM. MONOD	T chimie du métabolisme	DAVID	T chimie (agréation Orsay)
JACQUINOT	T spectroscopie et physique	BENOIT	T physio. animale Orsay	BROUSSE	T mécanique théorique
	céleste (Orsay)	DE POSSEL	T analyse numérique	ROSCH	T astronomie
VASSY	T physique de l'atmosphère	CHARLOT	T chimie analytique	GUY	T physique expérimentale
DESTOUCHES	T théorie physique	LEMEE	T écologie végétale Orsay	LAZARD	math MPC
AMIEL	T chimie générale	GUERIN	T chimie MPC Orsay	MOREL Pierre	physique MPC
HOCART	T minéralo. & cristal.	CHATELET	T chimie PCB	ARSAC	programmation
J.P. MATHIEU	T physique optique	JEAN	T physio.nucléaire Orsay	LEFEBVRE	chimie MPC
COUTEAUX	T cytologie	MATTLER	T physique SPCN	CHAFEVILLE	biophysique
MAY	T zoologie	BERGERARD	T zoologie Orsay	BENOIT	chimie CPEM
CHOQUET	T théorie des fonctions et	BERTIN	T électronique Orsay	RIO	chimie CPEM
	topologie	BOUSSIÈRES	T radiochimie	JAUZEIN	géologie ENS
FELDMANN	T biologie végétale marine	Mme COUTURE	T thermo. et méca. physique	PREVOST Georges	BV CPEM
GUINIER	T physique des solides (Orsay)	MM. ELLEMBERGER	T géologie des grandes régions	FAVARD P.	BA CPEM
JOST	T physiologie comparée		du globe (Orsay)	VILKAS	chimie CPEM
FORTET	T calcul des probabilités et phy-	FRANC	T biologie animale PCB	Mme FICINI	chimie CPEM
	sique mathématiques	SCHNELL	botanique tropicale	MM. LEQUEUX	astronomie
SCHWARTZ	T Calcul diff. & intégral	STLKOWSKI	T physiologie végétale	COHEN	physique MPC
CHOARD	T physiologie végétale	ACHER	T chimie biologique	TAVERNIER	physique CPEM
MALAVARD	T aviation (technique aéron.)	BAUDOUIN	T biologie animale PCB	Mme ROIZEN	physique CPEM
NORMANT	T synthèse organique	BEAUMONT	T biologie animale SPCN	MM. DURAND M.	BA SPCN
BENARD	T chimie minérale	BLAMONT	T géophysique ionosphère	PASCAUD	physiologie
BUVAT	T botanique ENS	BOUREAU	T botanique	Mme PETIT	BA CPEM
DUGUE	T statistique mathématiques	CURIE D.	physique MGP	MM. BROUSSE	géologie orsay
SOULAIRAC	T Psychophysologie	DURAND DELGA	T géologie	CAGNIAC	physique agrégation Orsay
ULRICH	T Physiologie végé.appli.	FREON	T chimie organique Orsay	LEBERRE	zoologie (Orsay)
MARECHAL	T Optique théo. & appli.	HELLER	T physiologie végétale	SCHAEFFER	microbiologie (Orsay)
KIRRMANN	T théories chimiques	TORTRAT	T calcul des probabilités	DE GENNES	physique des solides (Orsay)
Mme CHADEFAUD	T botanique	CAILLEUX	T géologie SPCN	RIOU	physique nuclé. exp. Orsay
LE BRETON	T Physic. de la nutrition	MAGNAN	physique électricité	CLAUSER	chimie biolo. Orsay
MM. LELONG	T appli. de l'ans à la géom.	DAUDEL	T mécanique ondulatoire appli.	CHAUVER	physio. animale Orsay
DEVILLERS	T anatomie & histo.compa.		à la chimie théo. & à la	JANCOVICI	physique atomique Orsay
EHRESMANN	T topologie algébrique		phy. nucléaire	FALK-VAIRANT	physique nucléaire Orsay
FRANCON	T physique SPCN	Mme FOURCROY	biologie végétale SPCN	PETIZON	chimie propé. Orsay
GLANGEAUD	T géogra. phys. géol.	Mme CHOQUET BRUHAT	mécanique analytique et	CERF	mathématiques Orsay
DODEMENT	T mathématiques MGR		méca. céleste	LRUCAT	physique
PISOT	T technique math. de la physi.	Mme VEIL	T physiologie générale	RIGAUDY	chimie S.P.C.N.
ROCH	T géologie	MM. LWOFF	T micobiologie	SIGWALT	chimie S.P.C.N.
SCHATZMANN	T astrophysique	SIESTRUCK	T Méca. phys. & expérimentale	FOURNET	électricité générale
TERMIER	T géologie générale	LACOMBE	T métallurgie des métaux	COLLONGUES	chimie C.P.E.N.
ZAMANSKY	T mathématiques générales		nucléaires (Orsay)	DUBERT	biochimie
LENNUIER	T physique MGP	BROCHARD	T physique PCB (Orsay)	LAVOREL	biologie physico-chimique
RIZET	T génétique Orsay	CABANNES	T mécanique générale	MOREL F.	physiologie comparée
ROUTHIER	T géologie appliquée	LESIEUR	math. I (Orsay)	TALBOT	génétique chimique
Mme TONNELAT	T physique théorique	MAZET	T méca.géné. (Orsay)	MM. NOUGAREDE	botanique
MM. DIXMIER	T mathématiques MPC	CAIRE	T géogra. physique et géo dynami	FRANCOIS	zoologie
SOUCHAY	T chimie générale	COMOLET	méca. des fluides	IVANOFF	océanographie physique
AIGRAIN	T électrotechn. géné.	CORABOEUF	T physio. animale (Orsay)	CADIOT	chimie organique
BRUSSET	T chimie systématique	DELLOUE	T physique de l'exosphère	BARUCH	physique propédeutique
M. LEVY	T physique théorique des	GORENFLOT	botanique II (Orsay)	NOZIERES	physique générale
	hautes énergies (Orsay)	HOULLON	biologie animale PCB	BOK	physique propédeutique
Mme CHAIX	T chimie biologique	JULLIEN J.	chimie SPCN (Orsay)	SLONIMSKI	génétique
Mme HUREL PY	T biologie végétale PCB	MALGRANGE	T technique mathé. de la phys. Ors.	KRASNER	T mathématiques
MM. PANNETIER	T chimie générale	OLIVIER	Antropologie	BENZECRI	T statistiques
BRUN	T mécanique des fluides I	NOZERAN	T botanique II (Orsay)	VINH MAU	physique M.G.P.
LEDERER	T chimie biologique (Orsay)	BLANC-LAPIERRE	T physique ENS (Orsay)	DUQUESNES	physique C.P.EM.
Mme DUBREIL	T mathématiques (agrégé)	CHEVAUCON	T botanique (Orsay)	SCHUTZENBERGER	programmation
Mme LELONG	T math. II ENS	KAHANE	T mathématiques (Orsay)	TREMILLON	chimie MPC
M. BELLAIR	T géologie SPCN	SAMUEL	T math ENS féminines	FAYARD	chimie MPC
MM. COTTE	T physique électricité	KOURGANOFF	T astronomie (Orsay)	BUVET	chimie CPEM
DUBOIS J.E.	T chimie organique	THIRY	T méca. céleste	AUTHIER	physique MPC
LAMOTTE	T zoologie ENS	ABELES	T physique SPCN	PICINBONO	T physique CPEM
MICHEL A.	T chimie minérale Orsay	AMAT	T physique PCB	BONNEFILLE	électrotechnique
				Mme PUISEUX DAO	biologie végétale

le secrétaire général

R. POULAIN

Je présente à Monsieur le Professeur GRIVET le témoignage de ma profonde gratitude.

Je tiens à exprimer ma vive reconnaissance à Monsieur le Professeur AIGRAIN pour avoir patronné ce travail à ses débuts.

Que Monsieur le Professeur FRIEDEL trouve ici le témoignage de ma plus profonde reconnaissance pour l'intérêt qu'il a pris à mon travail et pour l'aide qu'il m'a donnée.

Je présente à Monsieur le Professeur PAUTHENET de la Faculté des Sciences de Grenoble et à Monsieur VAUTIER, directeur scientifique au CNRS mes plus vifs remerciements.

Je tiens à remercier tous ceux qui m'ont reçus dans leurs laboratoires, m'apportant une aide substantielle, particulièrement Monsieur le Professeur WEIL, doyen de la Faculté des Sciences de Grenoble, Monsieur LACAZE et Monsieur VEYSSIE du Centre de Recherche sur les très basses températures (Grenoble). Monsieur le Professeur BRISSONNEAU de la Faculté des Sciences de Grenoble, Monsieur DAUTREPPE et Monsieur MOSER du Centre d'Etude Nucléaire de Grenoble, Monsieur ADDA du Centre d'Etude Nucléaire de Saclay, Monsieur PHILIBERT de l'IRSID (St Germain), Monsieur SAUZADE de l'Institut d'Electronique (Orsay).

Je présente mes remerciements les plus sincères à l'administration française de la Direction des Recherches et Moyens d'Essais qui a contribué dans une large mesure au financement de mes recherches.

Je présente à Monsieur DANZIN, directeur général de la Compagnie Générale de Télégraphie sans Fils, l'expression de ma profonde reconnaissance pour les encouragements qu'il m'a donnés dans la voie que j'ai suivie.

Je remercie très vivement les dirigeants de la Compagnie Générale de Télégraphie sans Fils qui m'ont encouragé et aidé dans mon entreprise et spécialement Monsieur DUGAS directeur à la CSF et Monsieur GARRETA directeur du Centre de Recherche Physico-chimique.

Je tiens à exprimer tous mes remerciements à la Compagnie Française Thomson-Houston pour l'intérêt et le soutien donnés aux travaux de recherches dont ce travail a bénéficié.

J'adresse aux chercheurs du laboratoire mes remerciements les plus amicaux pour l'aide qu'ils m'ont apportée, spécialement à Monsieur VASSILIEV chef de laboratoire et à Monsieur HILDEBRANDT ingénieur chimiste. Je remercie également les techniciens du laboratoire qui m'ont aidé dans mon travail particulièrement Messieurs SIMON, JAEG et DUPUIS.



SOMMAIRE

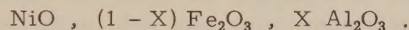
	Pages
1 - GENERALITES	7
1.1 - But de la recherche	7
1.2 - Antécédents de la question	7
1.3 - Principes généraux suivis dans la recherche	9
1.4 - Principales parties de la recherche	9
2 - ELABORATION PHYSICO-CHIMIQUE DES COMPOSES	11
2.1 - Synthèse des substances	11
2.2 - Traitements thermiques après synthèse	11
2.3 - Définition physico-chimique des produits obtenus	11
3 - METHODES DE MESURE	13
3.1 - Mesure du moment magnétique	13
3.2 - Mesure du facteur gyromagnétique et de la largeur de raie de résonance	14
4 - PROPRIETES MAGNETIQUES GENERALES DES FERRO-ALUMINATES DE NICKEL ..	21
4.1 - Introduction	21
4.2 - Etude détaillée de NiOFe_2O_3	21
4.3 - Résultats concernant l'ensemble du diagramme	23
4.4 - Conclusion	24
5 - DETERMINATION DE LA REPARTITION DES IONS METALLIQUES ENTRE LES SITES A ET B	29
5.1 - Enoncé du problème	29
5.2 - Déterminations expérimentales	29
5.3 - Méthode simplifiée	30
5.4 - Utilisation des courbes à points de compensation	30
6 - ETUDE EXPERIMENTALE DE L'EQUILIBRE THERMIQUE	33
6.1 - Etude de la mise en équilibre	33
6.2 - Equilibre à diverses températures au point de compensation magnétique	33
6.3 - Mesures de $\sigma = f(X)$	35
7 - INTERPRETATION DES RESULTATS (POINT DE VUE MACROSCOPIQUE)	37
7.1 - Formulation mathématique de la mise en équilibre	37
7.2 - Calcul de la constante d'équilibre K par l'entropie statistique	38
7.3 - Interprétation de l'évolution des valeurs de X_1 en fonction du temps	38
7.4 - Equilibre thermique à différentes températures au point de compensation magnétique	41
7.5 - Equilibre thermique en fonction de X	42

	Pages
8 - DISCUSSION GENERALE	43
8.1 - Généralités	43
8.2 - Essais d'un modèle de diffusion par lacunes	43
8.3 - Influence de traitements à hautes températures	44
8.4 - Influence de défauts de stoechiométrie	46
8.5 - Essais sur des composés à base de lithium	46
8.6 - Synthèse	47
9 - CONCLUSION	49
ANNEXE A - Essais de modèle de diffusion par lacunes	51
ANNEXE B - Note sur la mesure des moments magnétiques (méthode de WEISS)	57

1 - GÉNÉRALITÉS

1.1 - BUT DE LA RECHERCHE -

Nous avons étudié, par un nouveau moyen, la diffusion de cations dans des spinelles ferri-magnétiques de formule chimique brute :



Le phénomène est de nature purement thermique et il se traduit par la permutation des ions Al et Fe entre les sites octaédriques et tétraédriques. Le moyen d'étudier cette permutation est la mesure de l'aimantation à saturation extrapolée à 0°K. L'originalité de la méthode consiste dans l'utilisation de points de compensation ferrimagnétique ce qui permet d'obtenir une très grande sensibilité.

La recherche conduit à des lois concernant, d'une part la répartition des ions Al et Fe à l'équilibre thermique, d'autre part, les constantes de temps mises en jeu pour atteindre cet équilibre. Ces lois s'expriment très simplement à l'aide d'énergies d'activation qui sont à interpréter en liaison avec les processus de diffusion en cause.

1.2 - ANTECEDENTS DE LA QUESTION -

La structure cristallographique des ferros spinelles a été étudiée par HILPERT [1] et différents auteurs [2] [3]. Ils indiquent comment les ions métalliques se répartissent entre les sites tétraédriques (ou A) entourés de 4 ions oxygène et les sites octaédriques (ou B) entourés de 6 ions oxygène. La structure magnétique de ces oxydes a été élucidée par NEEL [4] [5]. Le fait que des ions métalliques d'une catégorie puissent se répartir entre les deux sites A et B a fait l'objet de plusieurs études. NEEL [4] interprète de cette manière les moments d'échantillons de ferrites de Cuivre trempés de différentes températures. En appliquant la statistique de BOLTZMANN, il donne la loi valable à l'équilibre thermique régissant la proportion y des ions Cu sur les sites B en fonction de la température T :

$$\frac{y(1-y)}{1-y} = \exp. \left(\frac{-w}{kT} \right) \quad (1.1)$$

Les résultats expérimentaux [5] [6] permettent d'aboutir à $w = 0,14$ ev. Des études analogues ont été faites par d'autres auteurs [7] [8] [9].

Le ferrite et les ferro-aluminates de nickel ont été étudiés par divers auteurs [6] et [10] à [22]. Il a été prouvé que les ions Al se répartissent entre les sites A et B d'une manière qui peut dépendre des traitements thermiques. L'étude de cette répartition a été faite par SMART [14] se basant sur la théorie de NEEL [4] et celle de WANGSNESS [23].

La diffusion dans les corps solides a fait l'objet de multiples travaux tant théoriques qu'expérimentaux. Une revue générale de la question est donnée par SHEWMON [24], VAN BUEREN [25], FRIEDEL [26]. Le problème est dominé en partie par les idées de ZENER [27]. Ce dernier exprime la fréquence de passage d'un atome d'une position A à une position B (dans le sens de A vers B uniquement) par la formule :

$$f = \gamma \nu \exp \left(- \frac{U_d - TS_d + \frac{W}{2}}{kT} \right) \quad (1.2)$$

où γ est un coefficient, ν la fréquence de DEBYE, $(U_d - TS_d)$ l'énergie de col entre les deux positions initiale et finale de l'atome migrant, S_d le terme entropique dans l'énergie libre de saut, W la différence des énergies potentielles entre l'état final et l'état initial. Ceci peut être illustré schématiquement par la courbe de la figure 1.1, ayant pour abscisse x la distance et ordonnée l'énergie U dont le maximum est U_d .

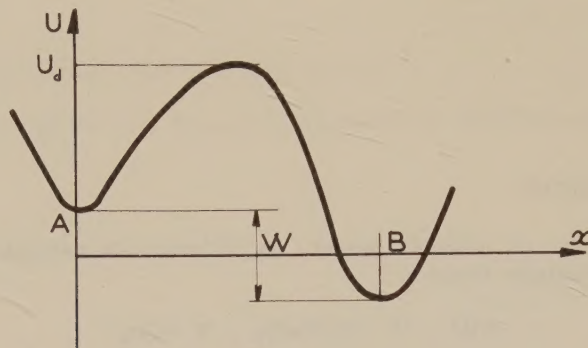


Figure 1.1 - Illustration schématique en liaison avec la migration d'un atome d'une position initiale A à une position finale B.

Différents mécanismes sont imaginés pour expliquer les faits observés : permutation directe de deux ou plusieurs ions [25] [26] migration des atomes dans des positions interstitielles, diffusion par lacunes. Dans ce dernier cas, le facteur γ de la formule (1.2) contient la concentration des lacunes C_I , qui, si elle correspond à l'équilibre thermique à la température T , s'écrit :

$$C_I = \exp \left(- \frac{U_v - TS_v}{kT} \right) \quad (1.3)$$

Diverses techniques expérimentales sont utilisées dans l'étude de ces phénomènes [24] [28] [29]. Une de ces techniques consiste à suivre la progression dans le solide d'atomes radioactifs. Le coefficient de diffusion dans une direction x est lié à la fréquence f des sauts considérés précédemment par la formule [30] :

$$D = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n f_i x_i^2 \quad (1.4)$$

La somme est faite sur les n directions possibles de sauts. f_i est la fréquence correspondant à la i ème direction ; x_i est la projection sur ox du segment représentant le saut dans la i ème direction.

LINDER et ÅKERSTRÖM [31] ont utilisé cette méthode pour l'étude de la diffusion dans différentes spinelles. Citons aussi GORBUNOV et IZVEKOV [32] qui font une mise au point sur cette question. Des énergies d'activation de 3,55 ev sont données par exemple dans le cas de la diffusion des ions Fe dans $NiFe_2O_4$ et dans $NiAl_2O_4$ à des températures supérieures à 900°C.

Des méthodes basées sur les propriétés magnétiques sont également employées. On peut citer par exemple celles qui utilisent la variation avec le temps du moment magnétique dans les champs faibles (traînage de diffusion dans le fer contenant du carbone ou du silicium [33] [34]), où celles qui font appel à la variation avec le temps de la perméabilité [35], [36], [37], ou de l'anisotropie magnéto-cristalline [38], [39]. Ces cinq dernières références ont trait à des études sur diverses ferrosinellles. L'accent est mis sur l'importance du taux d'oxydation et des variations par rapport à la stochéométrie. Les auteurs admettent généralement que la diffusion des ions métalliques se réalise à l'aide de lacunes. Les mesures sont faites à relativement basses températures (au-dessous du point de Curie) et les lacunes y sont supposées hors de l'équilibre thermique. Les énergies d'activation varient suivant les cas entre 1 et 2 ev.

1.3 - PRINCIPES GENERAUX SUIVIS DANS LA RECHERCHE -

Nous avons choisi les ferros spinelles de nickel substituées à l'aluminium pour différentes raisons liées au choix de la grandeur mesurée pour mettre en évidence le phénomène de diffusion : l'aimantation absolue. Une première raison est la grande sensibilité obtenue au voisinage du point de compensation magnétique (X voisin de 0,3), ce qui se traduit par le déplacement des points de compensations en température, comme nous l'avons déjà montré [40]. Une deuxième raison est l'interprétation facile qui peut être faite de ces mesures, l'influence des fluctuations du champ moléculaire [5] n'apparaissant pas pour des taux de substitutions par l'aluminium inférieures à 0,5.

La méthode générale suivie dans la recherche est la suivante :

Après avoir synthétisé les composés à étudier un recuit très lent leur est appliqué de manière à réaliser un équilibre thermique à la plus basse température possible. Les échantillons subissent ensuite des traitements thermiques à température constante suivis de trempes. Les essais sont faits en commençant par les températures les plus basses. Des mesures magnétiques permettent de suivre l'évolution de la répartition des ions sur les deux sites cristallographiques. Lorsque l'équilibre thermique est pratiquement réalisé à une température, les traitements sont effectués à une autre température. Les temps de traitement sont ajustés, après quelques essais, à chaque température, de manière à dégager au mieux les constantes de temps du phénomène. Une suite d'équilibres thermiques est ainsi réalisée, en principe à températures croissantes. Cette procédure doit permettre de définir non seulement la répartition des ions à l'équilibre thermique, mais aussi la constante de temps caractérisant la mise en équilibre et ceci en fonction de la température. L'intervalle de température dans lequel des lois expérimentales peuvent être dégagées est limité inférieurement par le fait que les constantes de temps sont trop grandes devant les temps de traitements thermiques réalisables. Il est limité supérieurement par le fait que les constantes de temps deviennent trop petites pour autoriser de bonnes trempes. L'interprétation des lois expérimentales trouvées se fera en cherchant à préciser autant que possible les mécanismes de la diffusion des ions dans la structure. Des essais complémentaires seront faits pour agir sur certains paramètres pouvant modifier la diffusion. Sur la base des résultats obtenus un essai de modèle de diffusion sera tenté.

Les mesures effectuées sont généralement celles de moments magnétiques à saturation extrapolés à 0°K. De telles mesures sont suffisantes si les ions Ni vont exclusivement dans les sites B. Ce fait est établi, pour $0 \leq X \leq 0,5$, en reprenant l'analyse de SMART [14] sur quelques composés à l'aide de mesures conjointes de moments magnétiques et de facteurs gyromagnétiques.

1.4 - PRINCIPALES PARTIES DE LA RECHERCHE -

- Elaboration physico-chimique des composés.
- Mesures : moments magnétiques ; facteurs gyromagnétiques et largeur de raie de résonance.
- Propriétés magnétiques générales des ferro-aluminates de nickel.
- Détermination de la répartition des ions sur les sites.
- Etude expérimentale de l'équilibre thermique.
- Interprétation des résultats (point de vue macroscopique).
- Discussion générale (mécanisme de la diffusion).
- Conclusion.

2 - ÉLABORATION PHYSICO-CHIMIQUE DES COMPOSÉS

2.1 - SYNTHÈSE DES SUBSTANCES -

Les composés réalisés répondent à la formule chimique brute : $\text{NiO}(1 - X)\text{Fe}_2\text{O}_3$, $X \text{ Al}_2\text{O}_3$ avec $0 \leq X \leq 1$. Une grande partie des études est faite sur une série pour laquelle dans l'intervalle $0,20 \leq X \leq 0,60$ les valeurs de X s'échelonnent de 0,005 en 0,005 et en dehors de cet intervalle de 0,05 en 0,05. La préparation se fait par la technique habituelle des céramiques et comporte un broyage des oxydes de base en phase aqueuse, un chauffage du mélange à 960°C pendant deux heures, un second broyage, un pressage des pièces dans un moule sous une pression d'une tonne par cm^2 , un traitement thermique à 1350°C pendant deux heures environ. Cette température a été choisie de manière à ce que les échantillons aient la bonne densité nécessaire aux mesures des propriétés gyromagnétiques.

2.2 - TRAITEMENTS THERMIQUES APRES SYNTHÈSE -

Des échantillons de toutes les compositions ont été recuits en les portant pendant 24 heures à 1300°C et en les refroidissant très lentement. De 1300°C à 700°C la descente est faite à raison de 20°C par heure. A 700°C un palier de température de 6 heures a été réalisé. La descente est ensuite effectuée à raison de 20°C par heure, de 700°C à 600°C ; cette dernière température a été maintenue en palier pendant 6 heures. La descente de 600°C à 300°C s'est enfin effectuée en 80 heures.

Les échantillons ainsi traités ont subi les recuits successifs suivis de trempes à diverses températures depuis 400°C nécessités par l'étude.

2.3 - DÉFINITION PHYSICO-CHIMIQUE DES PRODUITS OBTENUS -

La mesure des mailles cristallographiques par la méthode de DEBYE-SHERRER a donné les résultats de la figure 2.1, en bon accord avec les mesures antérieures [11] [13].

On peut ainsi espérer que les échantillons possèdent une bonne définition physico-chimique. Cependant il est probable, comme les remarques de PARKER et SMITH [41] permettent de le penser, que leur degré d'oxydation n'est pas idéal. Cela se traduit, vraisemblablement par la présence de petites proportions d'ion Fe à l'état divalent. Nous reviendrons sur cette question au chapitre 8. Les résistivités sont, suivant les échantillons, comprises entre 10^3 et $10^8 \Omega \times \text{cm}$.

La régularité de la préparation et l'homogénéité des traitements thermiques sont attestées par les courbes de moments à saturation à la température ambiante données par la figure 2.2. Les courbes a et b se rapportent respectivement à la série n'ayant subi aucun traitement thermique après la synthèse et à celle qui a été recuite.

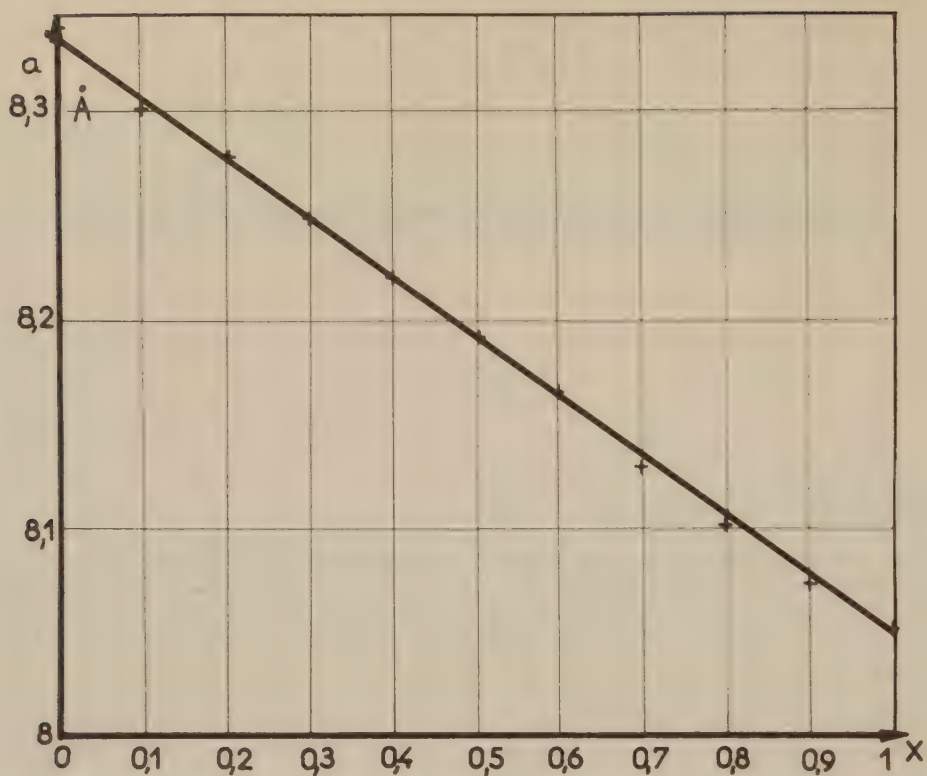


Figure 2.1 - Mailles cristallographiques mesurées aux rayons X des compositions de formule : $\text{NiO}, (1-X) \text{Fe}_2\text{O}_3, X\text{Al}_2\text{O}_3$.

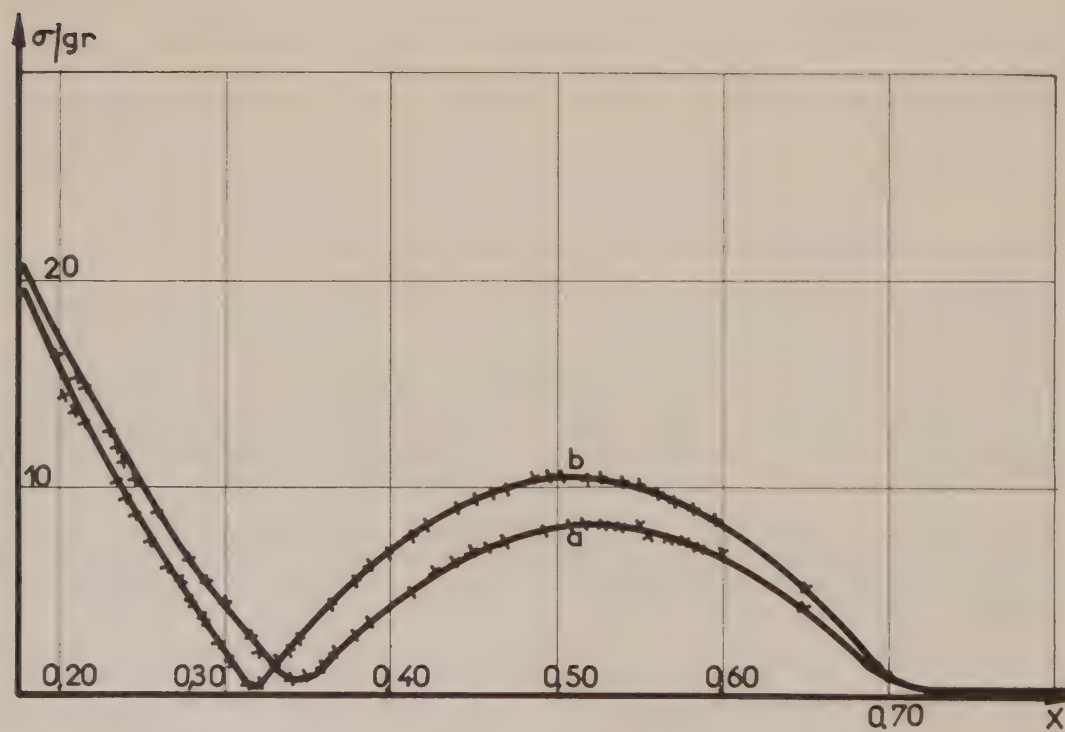


Figure 2.2 - Moments magnétiques à 295°C avec 7 000 oersteds.
courbe a = aucun traitement ; courbe b = série recuite à partir de 1300°C.

3 - MÉTHODE DE MESURE

Nous étudierons dans ce chapitre les deux principales mesures qui nous ont servis dans cette étude : celle du moment magnétique et celle du rapport gyromagnétique efficace et de la largeur de raie en micro-onde. Nous exposerons les principes de ces mesures, décrirons notre appareillage et discuterons des principaux problèmes que posent ces mesures.

3.1 - MESURE DU MOMENT MAGNETIQUE -

Elle s'effectue par la méthode de WEISS [42] qui consiste à extraire brusquement un échantillon ellipsoïdal de l'entrefer d'un électro-aimant sur les pièces polaires duquel sont disposées des bobines induites reliées à un galvanomètre balistique. Les précautions habituelles sont prises pour compenser les variations du flux principal de l'électro-aimant. Nous avons pu montrer que, moyennant des hypothèses assez peu restrictives, le flux d'induction dû à l'échantillon et atteignant les masses polaires est proportionnel au moment total de l'échantillon indépendamment de sa forme et de sa position dans l'entrefer. Pour cela il suffit d'appliquer l'identité de GAUSS (comme le fait DURAND [43] dans un cas analogue de l'électrostatique) à un doublet et de sommer pour l'échantillon entier (voir annexe B).

L'étalonnage a été effectué à l'aide d'échantillons de fer pur (origine Johnson Matthey et C°) que nous a aimablement donnés le Pr BRISSONNEAU. Le moment à saturation en est pris de 218 u.e.m.e.g.s. (par gramme) à 20°C.

L'aimantation à saturation σ_s est obtenue en extrapolant l'aimantation $\sigma_{\bullet}$ mesurée en fonction du champ interne H_{int} qui tient compte des effets démagnétisants. Les échantillons ont approximativement une forme sphérique. Nous avons vérifié que l'erreur commise sur H_{int} entraîne, dans les cas les plus défavorables, une erreur relative sur σ_s nettement inférieure à 10^{-3} . La loi d'extrapolation sur la plupart des composés est de la forme :

$$\sigma_{\bullet} = \sigma_s \left(1 - \frac{a}{H_{int}} \right) \quad (3.1)$$

La figure 3.1 donne un exemple d'application de cette loi pour le composé correspondant à $X = 0,1$. Par contre, au voisinage des points de compensation et de Curie, la loi d'extrapolation est de la forme :

$$\sigma_{\bullet} = \sigma_s + \chi H_{int} \quad (3.2)$$

La figure 3.2 donne un exemple d'application de cette loi pour le composé correspondant à $X = 0,33$.

L'aimantation à saturation à 0°K, σ_0 , est obtenue par une extrapolation dont la loi est, en basse température :

$$\sigma_s = \sigma_0 (1 - AT^2) \quad (3.3)$$

Nos expériences ne permettent pas de faire le choix entre une loi de cette forme ou une loi en $T^{3/2}$ qui d'ailleurs donne, aux erreurs de mesures près, les mêmes résultats.

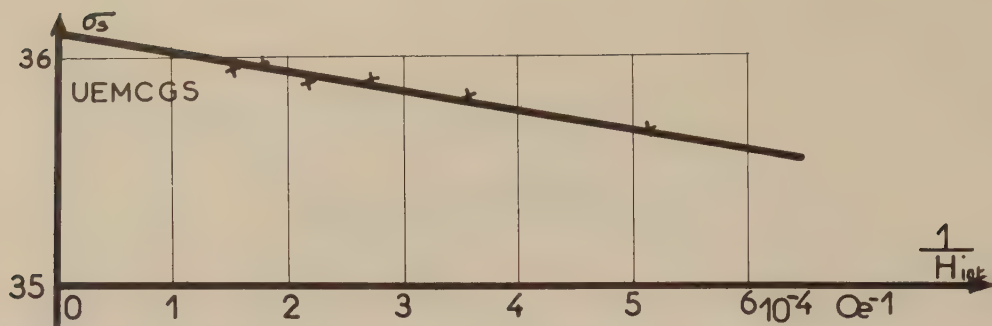


Figure 3.1 - Exemple d'extrapolation de l'aimantation par une loi en $\frac{1}{H_{int}}$ (pour $X = 0,1$).

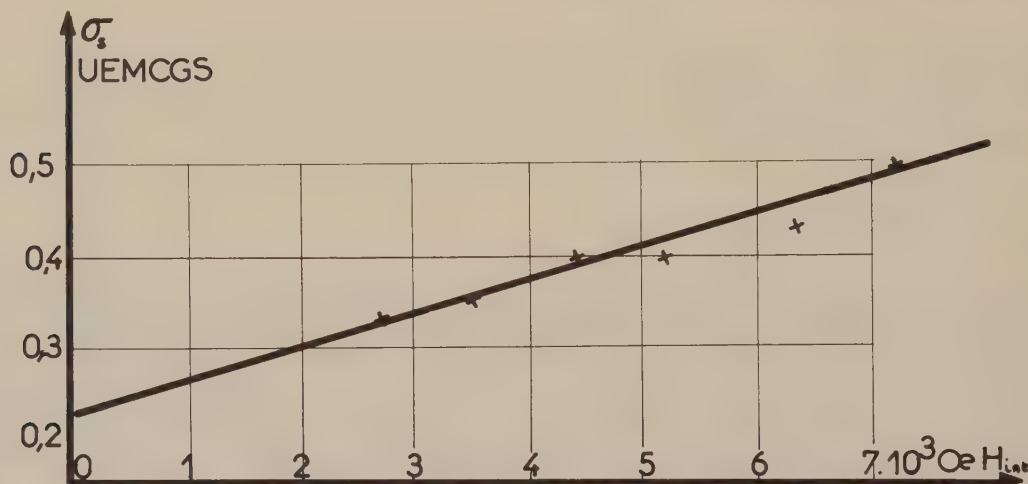


Figure 3.2 - Exemple d'extrapolation de l'aimantation par une loi en H_{int} - (pour $X = 0,33$).

Nous utilisons deux appareils dont nous avons équipé le plus important (600 Kg environ) pour porter les échantillons dans l'hélium, l'hydrogène ou l'azote liquides (figure 3.3). Les champs magnétiques peuvent atteindre de l'ordre de 10 000 oersteds. La mesure des points de compensation magnétiques θ_c peut se faire, suivant une suggestion du Pr PAUTHENET, en annulant le champ magnétique. Dans ces conditions θ_c est la température à laquelle l'induction rémanente s'inverse. Cette façon d'opérer a l'avantage de ne pas nécessiter un gros appareillage.

Le moment à saturation est mesuré en général avec une erreur inférieure à 0,5 % ou 0,1 u. e. m. e. g. s. (par gramme).

3.2 - MESURES DU FACTEUR GYROMAGNETIQUE ET DE LA LARGEUR DE RAIE DE RESONANCE -

La méthode utilisant une cavité hyperfréquence rectangulaire dans le mode TE_{10n} est celle décrite par BELJERS [44]. Nous avons réalisé les appareillages aux deux fréquences de 9 500 MHz et 35 000 MHz environ (figures 3.4 et 3.5) et une description détaillée en a déjà été faite [45]. Le champ magnétique est mesuré par résonance nucléaire. Un petit vase Dewar, introduit dans la cavité, nous a permis d'effectuer des mesures à 78°K à 9 500 MHz. Les échantillons sont sphériques. Le facteur gyromagnétique efficace g_{eff} à la fréquence f est donné, en fonction du champ de résonance H_r par (voir [46] à [49]) :

$$f = 1,4 g_{eff} H_r \quad (3.4)$$

g_{eff} dépend de la fréquence. OKAMURA [48] trouve expérimentalement une loi de la forme :

$$f = 1,4 g (H_r - H_i) \quad (3.5)$$

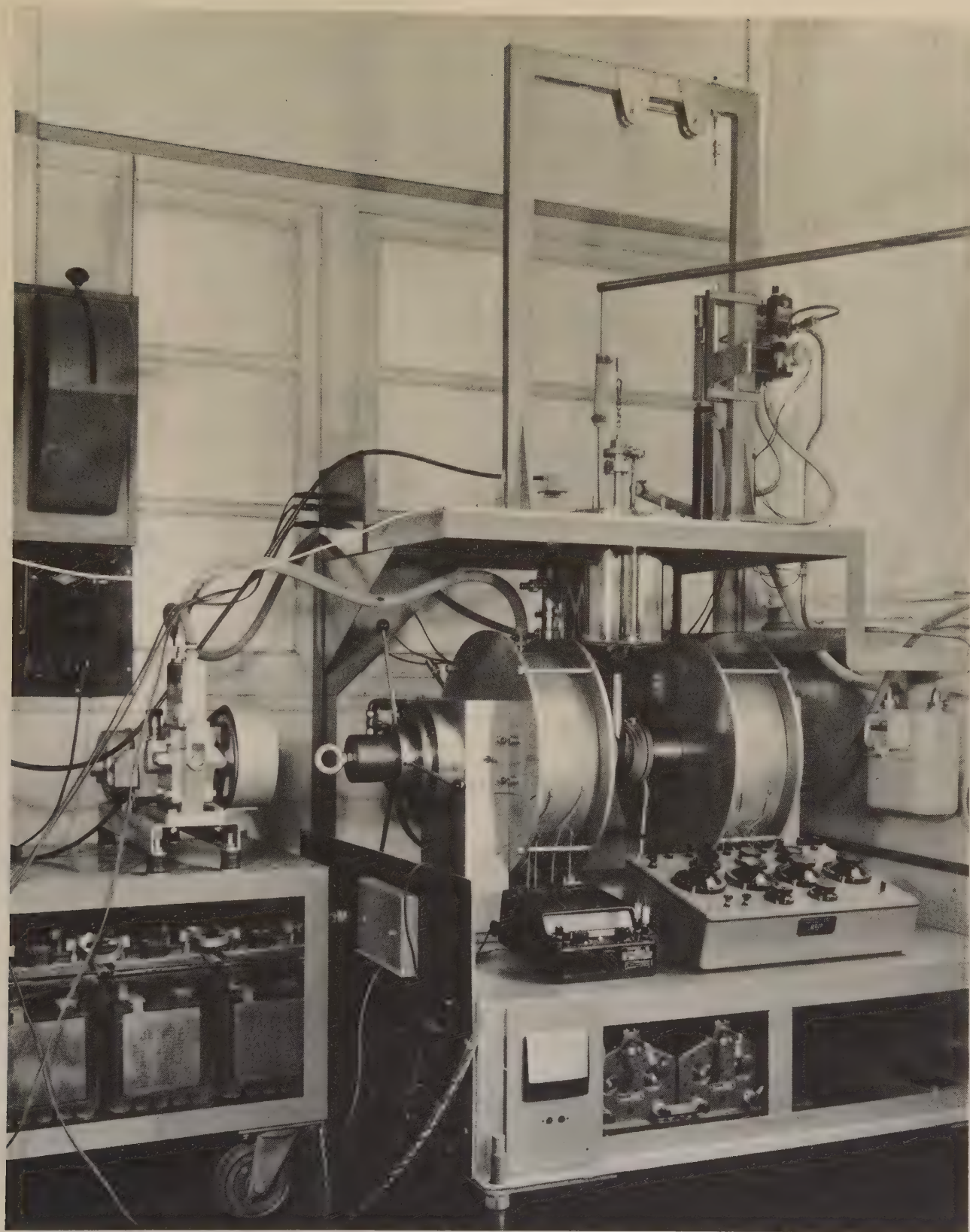


Figure 3.3 - Photographie de l'appareil de mesure du moment magnétique.



Figure 3.4 - Photographie de l'appareil de mesure du champ et de la largeur de raie de résonance à 9500 Mc/sec.

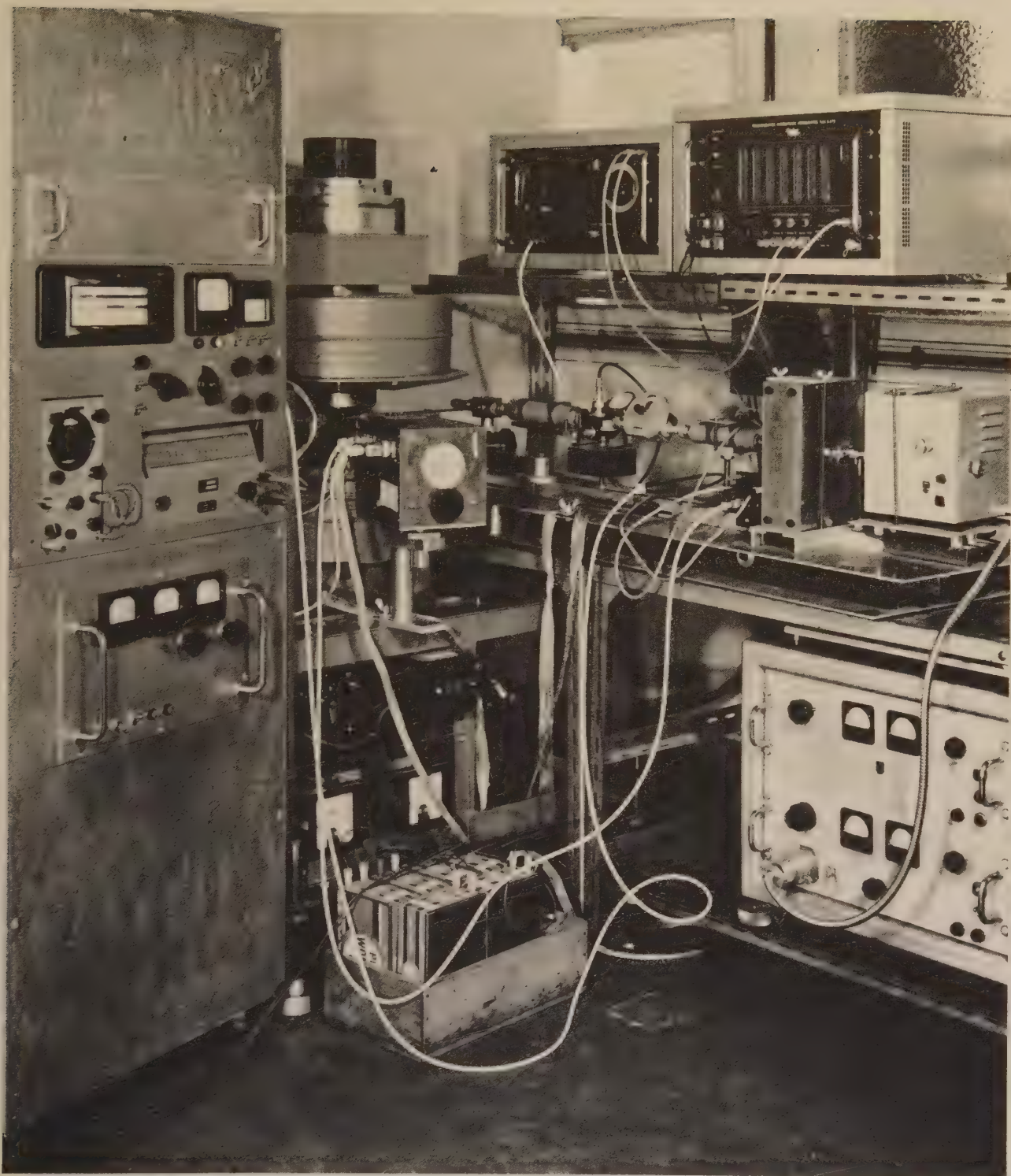


Figure 3.5 - Photographie de l'appareil de mesure du champ et de la largeur de raie de résonance à 35 000 MHz .

où g (facteur gyromagnétique vrai) et H_1 (champ interne) sont indépendants de la fréquence. C'est cette dernière formule que nous utiliserons généralement.

L'interprétation des mesures se fait par une théorie de perturbation [50]. Il est nécessaire d'extrapoler les résultats aux diamètres ϕ d'échantillons nuls. La loi est linéaire en ϕ^2 :

$$g_{eff}(\phi) = g_{eff} + \Gamma\phi^2 \quad (3.6)$$

Nous avons trouvé que, pour les composés étudiés, le facteur Γ était proportionnel à l'aimantation à saturation $4\pi\mathcal{J}$. Les figures 3.6 et 3.7 donnent Γ en fonction de $4\pi\mathcal{J}$ respectivement pour les fréquences de mesure de 9 500 MHz et 35 000 MHz. Les chiffres placés à côté des points expérimentaux sont les nombres de diamètres à partir desquels le résultat a été obtenu.

L'erreur relative commise sur g (pour des largeurs de raie de quelques centaines d'oersteds) est comprise entre 0,2 % et 0,5 % suivant le nombre de diamètres des sphères ayant servis à l'extrapolation.

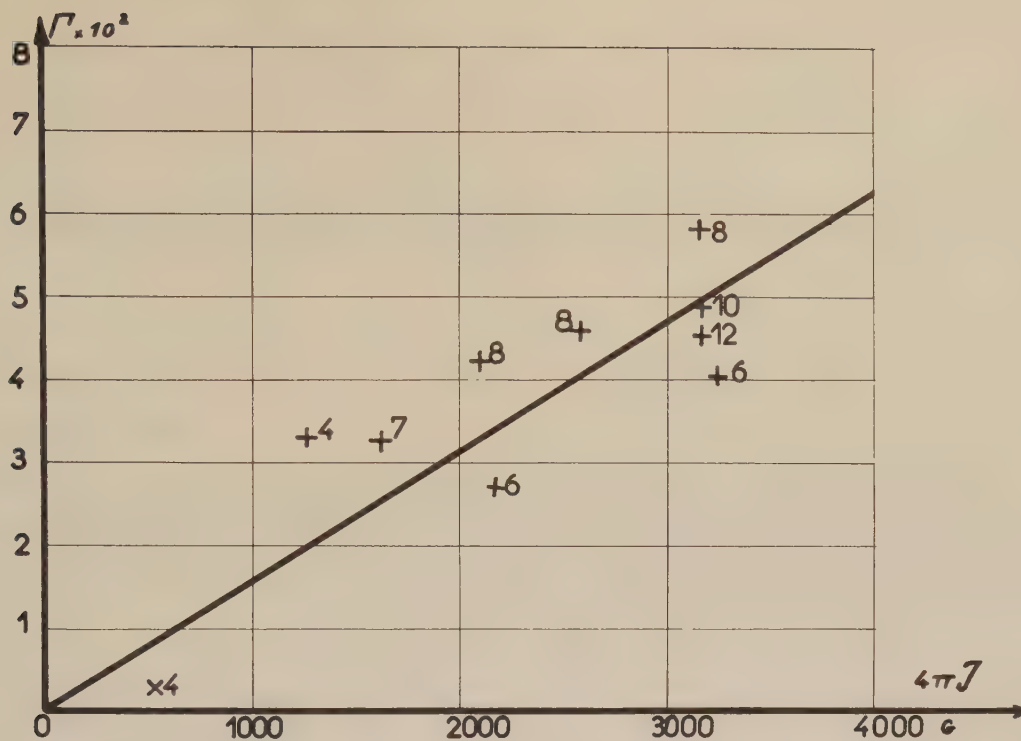


Figure 3.6 - Correction sur le facteur gyromagnétique à 9500 MHz en fonction de $4\pi J$ pour un échantillon de 1 mm de diamètre.

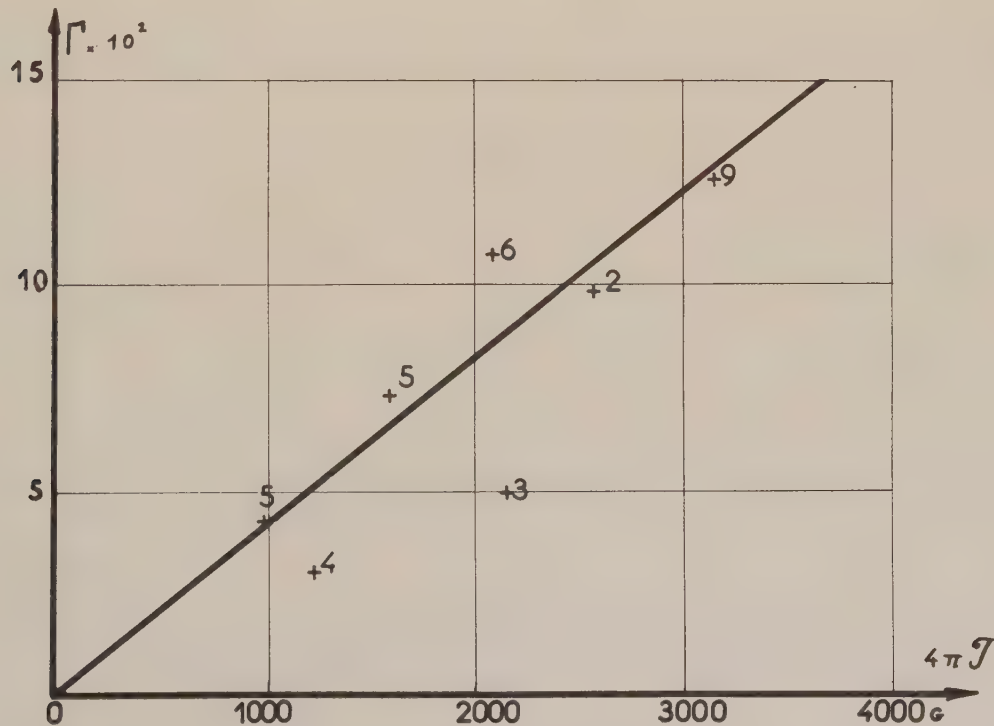


Figure 3.7 - Correction sur le facteur gyromagnétique à 35000 MHz en fonction de $4\pi J$ pour un échantillon de 1 mm de diamètre.

4 - PROPRIÉTÉS MAGNÉTIQUES GÉNÉRALES DES FERRO-ALUMINATES DE NICKEL

4.1 - INTRODUCTION -

Dans ce chapitre nous donnerons un ensemble de résultats concernant les moments magnétiques, les facteurs gyromagnétiques et les largeurs de raie des composés étudiés. Ces résultats complètent ceux de MAXWELL et PICKART [11], de Mc GUIRE [22] et de GORTER [12]. En outre, ils donnent des éléments nécessaires dans la suite de l'étude, spécialement pour le calcul de σ_0 et g . Nous étudierons d'abord en détail et séparément le cas très important du composé NiOFe_2O_3 .

4.2 - ETUDE DETAILLEE DE NiOFe_2O_3 -

4.2.1 - Détermination de σ_0 .

Les mesures ont été faites en fonction du champ magnétique entre 0 et 7200 oersteds et en fonction de la température depuis 4,2°K et fournissent la valeur suivante :

$$\sigma_0 = 2,249 \mu\text{b} \pm 0,01 \mu\text{b}$$

L'influence de différents traitements thermiques (recuits, trempes de 500, 550 et 600°C) n'est pas significative. On peut comparer cette valeur avec celles de la littérature (tableau 4.1).

Tableau 4.1

Données de la littérature concernant l'aimantation à saturation à 0°K du composé NiOFe_2O_3

Auteurs	PAUTHENET	GUILLAUD	GORTER	PRESENT TRAVAIL
Références	[6]	[10]	[12] [13]	
σ_0 μb	$2,224 \pm 0,005$	2,4	2,29 2,25	$2,249 \pm 0,01$

Nos résultats sont en bon accord avec les valeurs de PAUTHENET et GORTER, compte tenu des erreurs de mesure et des petites différences possibles d'un échantillon à l'autre. La valeur de GUILLAUD est légèrement plus grande.

4.2.2 - Détermination de g .

La détermination de g pose d'assez difficiles problèmes expérimentaux ; c'est ce qui peut expliquer l'apparente dispersion des données de la littérature. Aussi, pensons-nous utile de discuter d'une manière détaillée de l'ensemble des éléments qui nous sont disponibles.

a) Résultats de nos mesures.

A partir des mesures effectuées sur six échantillons à 9600 et 35 000 MHz, avec divers diamètres pour extrapolation vers les diamètres nuls, on aboutit aux valeurs moyennes suivantes :

$$\begin{aligned} \text{à } 300^\circ\text{K} \quad & \begin{cases} g = 2,180 \pm 0,005 \\ H_1 = 140 \pm 25 \text{ oersteds (sur échantillon de densité 5,16)} \end{cases} \\ \text{à } 78^\circ\text{K} : \quad & g_{\text{eff}} = 2,335 \pm 0,01 \text{ (à 9600 MHz sur échantillon de densité 5,16)} \end{aligned}$$

b) Données de la littérature.

Ces résultats s'intègrent bien dans l'ensemble des données de la littérature [15] à [21] et [51] sur des polycristaux et des monocristaux, bien que les extrapolations en fonction du diamètre des échantillons ne soient pas toujours faites et l'effet de la fréquence souvent négligé.

c) Discussion sur les valeurs de H_1 et ΔH .

Avant de pouvoir discuter plus avant des résultats précédents, il est nécessaire d'approfondir la question du champ interne H_1 , en connexion avec celle de la largeur de raie ΔH . SCHLÖMAN [52] donne l'expression suivante du champ interne :

$$H_1 = -a' \frac{K_1}{J} + \frac{1}{3} p 4\pi J \quad (4.1)$$

K_1 est la constante d'anisotropie magnéto-cristalline du premier ordre ; p est le rapport du volume occupé par les éléments non magnétiques au volume occupé par la phase magnétique ; a' est un coefficient numérique égal à 0,5. Le même auteur donne pour ΔH l'expression :

$$\Delta H = \left| \frac{K_1}{J} \right| + 1,5 p 4\pi J \quad (4.2)$$

MILES [19] propose une formule analogue à (4.1) mais avec $a' = 0,2$. La confrontation de ces formules avec les résultats expérimentaux nécessite la connaissance de K_1 . A partir des données de la littérature [15] à [18], [11], [53], on aboutit à la courbe du champ $\left| \frac{K_1}{J} \right|$ en fonction de T de la figure 4.1 qui peut être considérée comme la plus probable dans l'état actuel des connaissances.

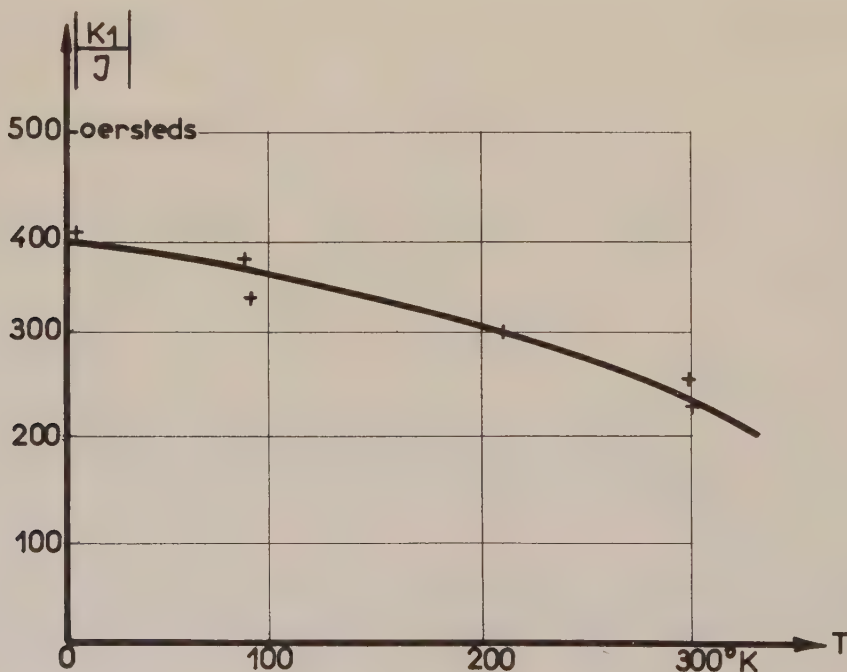


Figure 4.1 - Courbe du champ $\left| \frac{K_1}{J} \right|$ en fonction de la température pour NiOFe_2O_3 (données bibliographiques).

A partir des valeurs de cette courbe nous avons calculé H_1 et ΔH à 300°K à l'aide des formules de SCHLÖMAN. Le tableau 4.2 donne ces valeurs calculées ainsi que nos valeurs expérimentales.

Tableau 4.2

Comparaison entre les valeurs mesurées et calculées de H_1 et ΔH de NiOFe_2O_3

H_1 calculé oersteds	H_1 mesuré oersteds	ΔH calculé oersteds	ΔH mesuré à 9600 MHz	
			N° d'échan- tillon	valeur oersteds
		570	5	678 ± 50
162	140 ± 25	442	2	434 ± 20
			7	388 ± 20

L'accord entre la théorie et l'expérience est bon, surtout en ce qui concerne H_1 où l'influence de la porosité (qui n'est pas connue en tout point avec une parfaite certitude) est beaucoup moindre que sur ΔH . Cependant, nous verrons que a' (§ 4.3.2) serait plutôt légèrement inférieur à 0,5. Il n'est pas possible de discuter des valeurs de H_1 données par MILES [19] ou par TORIZUMA [20] faute de connaître la densité de leurs échantillons.

d) Conclusion.

A partir de nos mesures à 78°K à 9600 MHz et de la valeur calculée de H_1 avec $a' = 0,36$ (voir § 4.3.2) on aboutit à :

$$g = 2,20 \pm 0,02$$

Cette valeur peut être considérée comme celle de g à 0°K car la variation de g aux basses températures est très lente.

4.3 - RESULTATS CONCERNANT L'ENSEMBLE DU DIAGRAMME -

4.3.1 - Moments magnétiques.

a) $\sigma_s = f(T)$.

Les mesures d'aimantation en fonction de la température nous ont permis de mettre en évidence [40] des courbes à point de compensation (du type N de NEEL) dans un faible intervalle de valeur de X (2,5 % environ). La figure 4.2 donne des exemples de telles courbes. Sur la figure 4.3 sont portés d'autre part, les points de Curie θ_c et de compensation θ_0 déduits de telles mesures.

b) $\sigma_s = f(X)$.

Nous avons tracé des courbes d'aimantation à saturation en fonction de X principalement aux températures de 300°K, de 20,4°K et de 4,2°K. La figure 4.4 donne ces résultats portant sur des échantillons recuits. Les valeurs de σ_s à ces deux dernières températures coïncident aux erreurs de mesures près avec celles extrapolées à 0°K jusqu'à des valeurs de X au moins égales à 0,8.

Il est intéressant de constater l'existence d'un deuxième point de compensation en composition à très basse température vers $X = 0,8$. Ce point n'avait pas été noté jusqu'à présent, des mesures à des températures inférieures à 78°K n'ayant pas été faite à notre connaissance sur ces composés avant le présent travail.

4.3.2 - Propriétés gyromagnétiques.

Les résultats à 300°K sont donnés par la figure 4.5 sur laquelle sont tracées en fonction de X les courbes des facteurs gyromagnétiques g_{eff} (à 9600 MHz) et g ainsi que celles du champ interne H_1 et de la largeur de raie ΔH (à 9600 MHz). A partir des formules (4.1) et (4.2) nous avons calculé le coefficient a' qui est porté, en fonction de $\left| \frac{K_1}{J} \right|$ sur la figure 4.6.

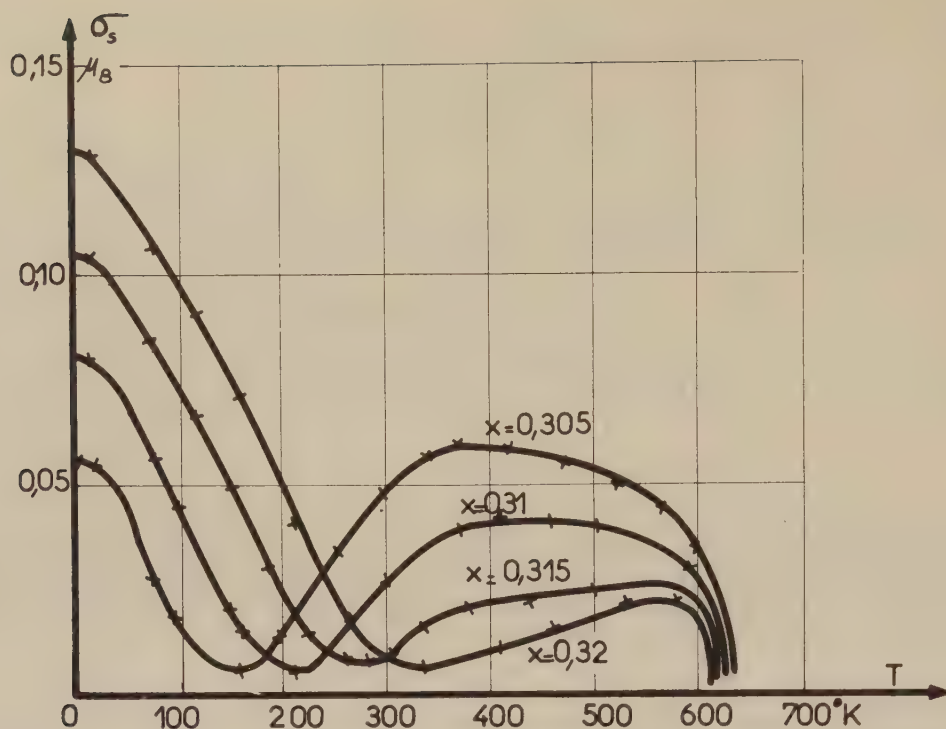


Figure 4.2 - Aimantation à saturation en fonction de la température pour des composés à points de compensation (courbes du type N de NEEL).

Des mesures de champ de résonance et de largeur de raie à 78°K et à 9 600 MHz ont été faites sur deux composés (autres que $X = 0$) de la série recuite en fonction du diamètre des échantillons. Nous en avons déduit, à l'aide des formules (4.1) et (4.2) et de la courbe de la figure 4.6 les valeurs de g du tableau 4.3.

Tableau 4.3

Facteurs gyromagnétiques et largeurs de raie des composés
 $\text{NiO}, (1 - X) \text{Fe}_2\text{O}_3, X \text{Al}_2\text{O}_3$. à 78°K.

X	g_{eff} 9 600 MHz	ΔH oersteds	g
0			2,20
0,15	2,564	1 080	2,29
0,50	1,585	796	1,50

Comme la variation de g en basse température est très lente nous pouvons pratiquement identifier ces valeurs avec celles de g à 0°K.

4.4 - CONCLUSION -

Nous avons, dans ce chapitre, exposé un ensemble de résultats expérimentaux concernant les propriétés magnétiques des ferro-aluminates de nickel. Le cas particulièrement important du ferrite

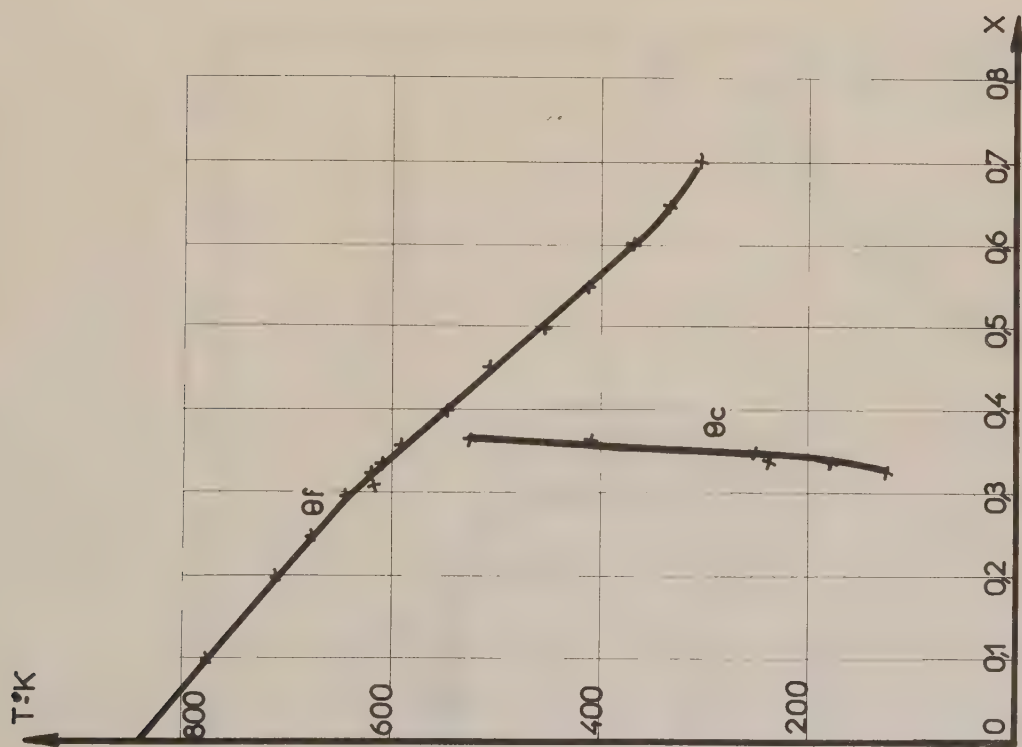


Figure 4.3 - Point de compensation θ_c et point de Curie θ_f en fonction de X .

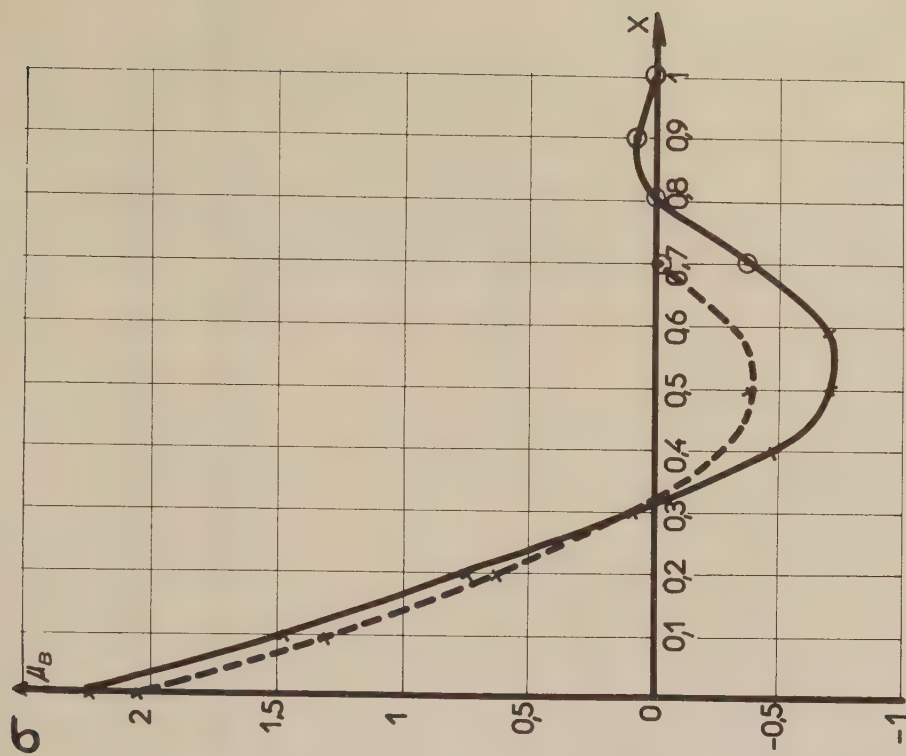


Figure 4.4 - Moments magnétiques à saturation en fonction de X - série recuite.
 courbe en trait plein : mesures à 4,2 et 20,4°K.
 courbe en trait interrompu : mesures à 300°K.
 points non cerclés : extrapolation en $\frac{1}{H}$.
 points cerclés : extrapolation en H .

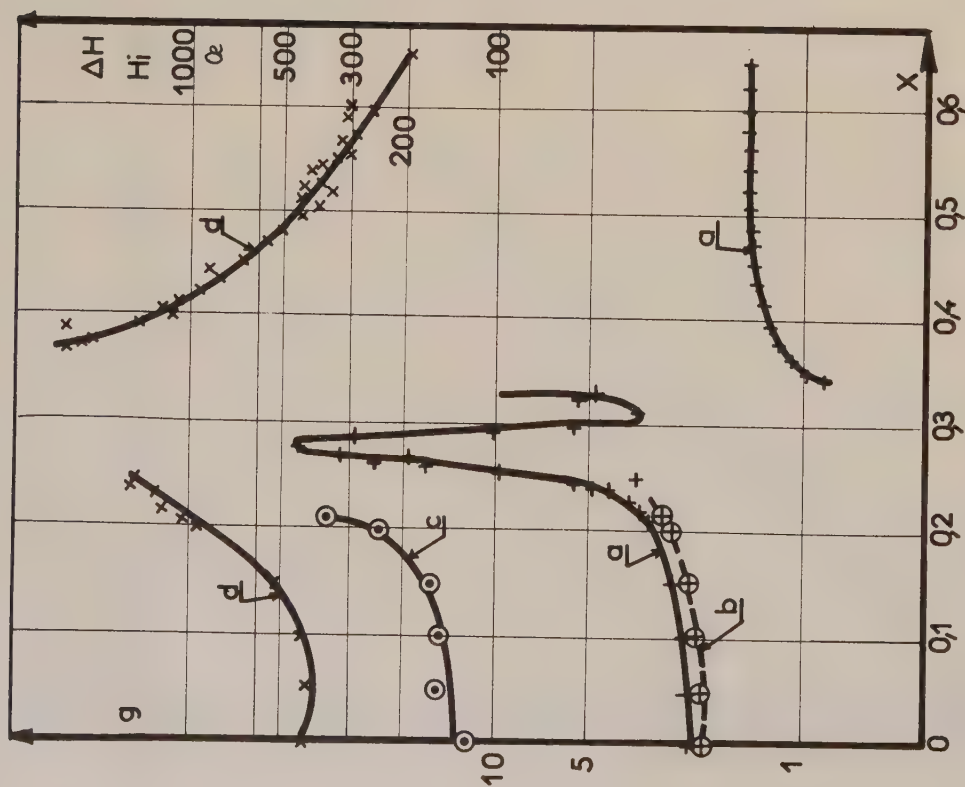


Figure 4.5 - Propriétés gyromagnétiques - série recuite.
 courbe a = facteur gyromagnétique efficace à 9500 MHz,
 g_{eff} donné par la formule : $\omega = 1,4 g_{eff} H_i$
 courbe b = facteur gyromagnétique d'OKAMURA, g donné
 par la formule : $\omega = 1,4 g (H_i + H_1)$
 courbe c = champ interne H_i
 courbe d = largeur de raie de résonance ΔH à 9500 MHz.

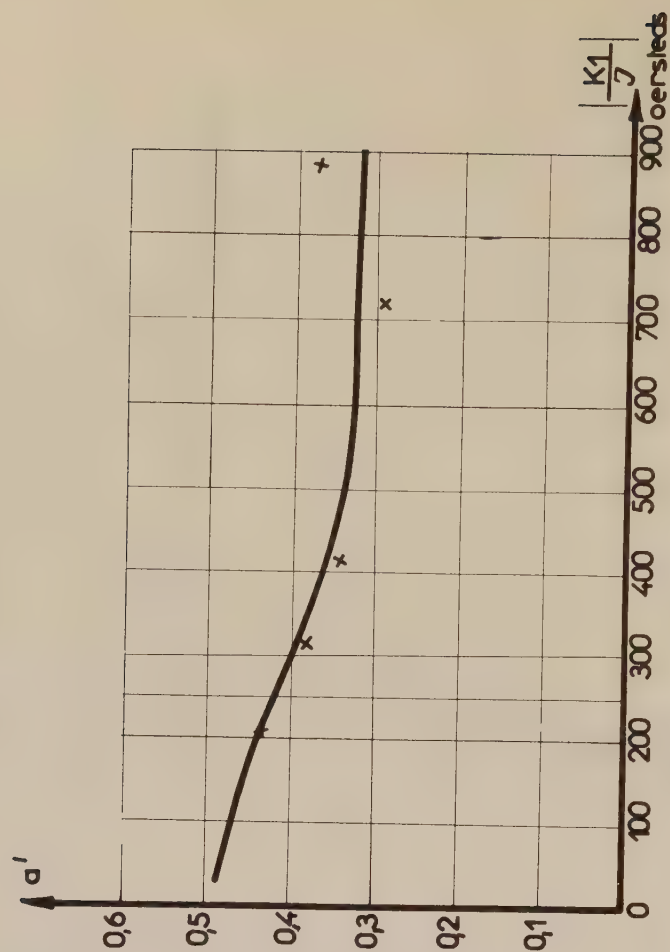


Figure 4.6 - Coefficient de proportionnalité reliant le champ interne et le champ d'anisotropie déduit des expériences de résonance gyromagnétique.

de nickel : NiOFe_2O_3 a été traité en détail. En particulier, le moment magnétique à saturation et le facteur gyromagnétique à 0°K de ce corps ont été estimés au mieux des connaissances actuelles. Les mesures que nous avons effectuées sur les ferro-aluminates de nickel NiO , $(1 - X) \text{Fe}_2\text{O}_3$, $X\text{Al}_2\text{O}_3$, complètent les données de la littérature. Des moments magnétiques de ces substances ont été mesurés pour la première fois depuis $4,2^\circ\text{K}$. Ceci a permis de mettre en évidence l'existence d'un deuxième point de compensation magnétique en composition vers $X = 0,8$. Des courbes à point de compensation (du type N de NEEL) ont été trouvées dans un intervalle très faible (environ 2,5 %) de taux de substitution du fer par l'aluminium. Nous donnons également de nombreuses valeurs de facteurs gyromagnétiques efficaces et de largeurs de raie de résonance que nous avons cherché à interpréter en liaison avec la valeur de l'anisotropie magnétocristalline. Ces résultats, spécialement ceux concernant les valeurs de σ et g extrapolés à 0°K , nous serviront dans le problème de la détermination précise de la répartition des ions métalliques dans la structure que nous allons aborder maintenant.

5 - DÉTERMINATION DE LA RÉPARTITION DES IONS MÉTALLIQUES ENTRE LES SITES A ET B

5.1 - ENONCE DU PROBLEME -

D'une manière générale la répartition des ions dans les sites A (tétraédriques) et B (octaédriques) se fait comme l'indique le tableau 5.1 relatif à une molécule :



Tableau 5.1

Répartition des ions métalliques dans les spinelles $\text{NiO}, (1 - X) \text{Fe}_2\text{O}_3, X\text{Al}_2\text{O}_3$,
compte tenu de la possibilité de l'existence d'ions Ni dans les sites A.

Site A (tétraédrique)	Sites B (octaédriques)
Y Ni	(1 - Y) Ni
(1 - Y - B) Fe	(1 - 2X + Y + B) Fe
B Al	(2X - B) Al

Le problème est de déterminer, à partir des données de l'expérience les proportions Y et B. SMART [14] a traité ce problème en se basant sur la théorie du ferrimagnétisme de NEEL [4] et sur le calcul du facteur gyromagnétique de WANGSNESS [23]. Les facteurs gyromagnétiques correspondant aux ions Fe^{++} sont pris égaux à 2, comme le veut la théorie et comme le confirment les mesures sur des ferrosinelles ne contenant que des ions paramagnétiques Fe^{++} [45]. En appelant g_{Ni}^{A} et g_{Ni}^{B} les facteurs gyromagnétiques correspondant aux ions Ni^{++} respectivement dans les sites A et B, on peut écrire les deux relations :

$$(10 - g_{\text{Ni}}^{\text{B}} - g_{\text{Ni}}^{\text{A}}) Y + 10B = \sigma_0 - g_{\text{Ni}}^{\text{B}} + 10X \quad (5.1)$$

$$3Y + 5B = \frac{\sigma_0 - g}{g} + 5X \quad (5.2)$$

où σ_0 est la saturation absolue et g le facteur gyromagnétique à 0°K.

Nous ferons, au sujet de cette formulation la remarque suivante : elle n'est valable que pour autant que l'on puisse négliger l'influence des fluctuations du champ moléculaire, c'est-à-dire tant que le nombre des ions paramagnétiques voisins d'un ion paramagnétique donné est suffisant pour assurer les interactions de superéchange. NEEL [5] admet que ce nombre doit être au moins deux. Il est facile de montrer que les termes correctifs sur le moment ne sont pratiquement pas à considérer dans notre cas dans l'intervalle $0 \leq X \leq 0,5$.

5.2 - DÉTERMINATIONS EXPERIMENTALES -

A partir des valeurs de σ et g à 0°K on peut calculer les paramètres Y et B de répartition, à l'aide de formules (5.1) et (5.2). Pour cela, on supposera avec SMART, que $g_{\text{Ni}}^{\text{A}} = 4$, valeur déduite

de l'étude du composé paramagnétique NiOAl_2O_3 . On obtient les valeurs du tableau 5.2, les calculs étant faits avec $g_{\text{Ni}}^B = 2,20 \pm 0,02$. Une des causes possibles d'erreur dans cette détermination est la présence d'un faible pourcentage d'ion Fe^{++} dont il est difficile de tenir compte. On a estimé cependant au mieux les causes d'erreurs et des limites supérieures de l'erreur commise sont portées dans le tableau 5.2.

Tableau 5.2

Répartition des ions dans les spinelles NiO , $(1 - X) \text{Fe}_2\text{O}_3$, $X\text{Al}_2\text{O}_3$,
à partir des données expérimentales.

X	g	σ_0	Y %	B %	B % calcul simplifié
0	2,20	2,248	$0,7 \pm 1$		
0,15	2,29	1,125	$2,6 \pm 4$	$3,25 \pm 2,5$	3,75
0,5	1,50	0,69	$-0,3 \pm 3$	21 ± 2	20,65

On arrive ainsi à la conclusion suivante : la proportion Y des ions Ni allant dans les sites A est très faible et il n'est pas possible, compte tenu des différentes erreurs de mesures de la considérer comme différente de zéro dans l'intervalle $0 \leq X \leq 0,5$.

5.3 - METHODE SIMPLIFIEE -

La méthode ainsi décrite pour établir la répartition des ions entre les sites A et B est longue et difficile. Le fait que l'on peut pratiquement considérer $Y = 0$ permet heureusement une simplification importante. En effet, les mesures de g deviennent superflues et B peut être déduit de la seule mesure de σ_0 . On a :

$$B = X - \frac{\sigma_{\text{Ni}} - \sigma_0}{10} \quad (5.3)$$

où σ_{Ni} est le moment à saturation à 0°K du composé correspondant à $X = 0$. La dernière colonne du tableau 5.1 donne B calculé de cette manière. Il ne diffère pas de plus de 0,005 de celui obtenu par la méthode complète. Dans la suite de ce travail les calculs seront faits à partir de la formule (5.3) et l'on peut estimer que de toute manière l'erreur faite sur B est inférieure à 0,02.

5.4 - UTILISATION DES COURBES A POINTS DE COMPENSATION -

5.4.1 - Généralités.

La mesure du moment magnétique à 0°K permet donc de connaître dans l'intervalle $0 \leq X \leq 0,5$ la répartition exacte des ions Al et Fe entre les sites A et B. D'autre part, dans l'étude des constantes de temps de mise en équilibre, il est souhaitable, d'avoir une grande sensibilité. L'erreur dans la mesure du moment magnétique semble imposer ainsi une sérieuse limitation. Cependant, une grande sensibilité peut être trouvée si l'on choisit des courbes d'aimantation en fonction de la température qui se déforment beaucoup pour de petites variations du paramètre B. C'est le cas des courbes à point de compensation magnétique (obtenues vers $X = 0,3$). Cette déformation importante se traduit par le fait que la courbe des points de compensation en fonction de X (voir figure 4.3) se déplace d'une manière très sensible lorsque B varie. La méthode consistera à extrapoler les courbes $\theta_c = f(X)$ vers $\theta_c = 0$. La valeur de X ainsi trouvée soit X_1 correspond à $\sigma_0 = 0$ et donc à :

$$B = X_1 - \frac{\sigma_{\text{Ni}}}{10} \quad (5.4)$$

Nous allons étudier maintenant la forme de la courbe $\theta_c = f(X)$ au voisinage de $\theta_c = 0$ et chiffrer la sensibilité que l'on peut attendre de la méthode.

5.4.2 - Forme de la courbe $\theta_c = f(X)$ au voisinage de $\theta_c = 0$.

Considérons un ensemble de matériaux ayant subi le même traitement thermique initial. Ces matériaux ont en général une aimantation à saturation qui est une fonction de X et de la température T que nous noterons $\sigma(X, T)$. Au voisinage d'un point défini par X et T , des accroissements dX et dT des variables X et T conduisent à une aimantation donnée au deuxième ordre près en dX et dT par la formule de Taylor :

$$\sigma(X + dX, T + dT) = \sigma(X, T) + dX \frac{\partial \sigma(X, T)}{\partial X} + dT \frac{\partial \sigma(X, T)}{\partial T} \quad (5.5)$$

Considérons (figure 5.1) la courbe, à X fixe ($X = X_1$) qui part de $T = 0$ avec une aimantation nulle (c'est celle qui correspond à $\theta_c = 0$). Nous supposons qu'elle part à $0^\circ K$ avec une tangente horizontale, comme le démontrent par un raisonnement thermodynamique YAFET et KITTEL [54]. On a donc en ce point :

$$\frac{\partial \sigma(X_1, 0)}{\partial T} = 0 \quad (5.6)$$

Soit la courbe C' voisine de la courbe C ayant son point de compensation à l'abscisse $d\theta_c$ (courbe pointillée de la figure 5.1). Appliquons la formule (5.5) au point défini par $X = X_1 + dX$, $T = d\theta_c$.

$$\begin{aligned} \sigma(X_1 + dX, d\theta_c) &= \sigma(X_1, 0) + dX \frac{\partial \sigma(X_1, 0)}{\partial X} \\ &+ d\theta_c \frac{\partial \sigma(X_1, 0)}{\partial T} = 0 \end{aligned} \quad (5.7)$$

En tenant compte de la relation (5.6) et de :

$$\sigma(X_1, 0) = 0 \quad (5.8)$$

On aboutit à :

$$dX \frac{\partial \sigma(X_1, 0)}{\partial X} = 0 \quad (5.9)$$

Or, on sait que $\frac{\partial \sigma(X_1, 0)}{\partial X} \neq 0$, la courbe de la saturation absolue en fonction de la composition traversant l'axe OX comme l'indique la figure 5.2.

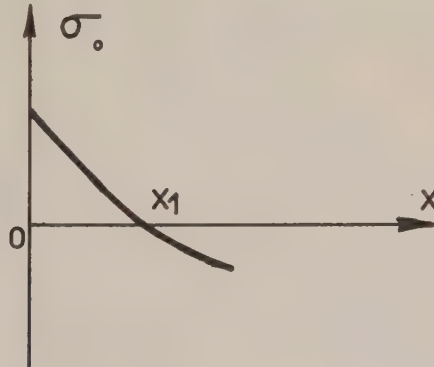


Figure 5.2 - Allure de l'aimantation à saturation à $0^\circ K$ en fonction de X .

La relation (5.9) entraîne donc $dX = 0$, quel que soit l'infiniment petit $d\theta_c$. On a donc :

$$\frac{dX}{d\theta_c} = 0 \quad (5.10)$$

Autrement dit, la courbe $\theta_c = f(X)$ est orthogonale à l'axe OX , comme l'indique la figure 5.3. Cette constatation aide à l'extrapolation de la courbe $\theta_c = f(X)$ en $\theta_c = 0$.

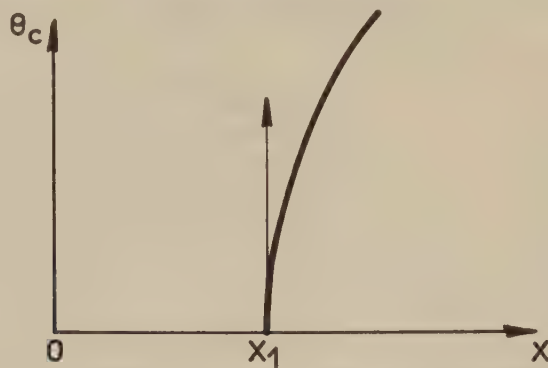


Figure 5.3 - Forme de la courbe $\theta_c = f(X)$ au voisinage de $\theta_c = 0$.

Inversement le fait que la tangente à la courbe $\theta_c = f(X)$ soit verticale en $\theta_c = 0$ prouve que la courbe $\sigma = f(T)$, qui a un point de compensation en $T = 0$, a en ce point une tangente horizontale.

5.4.3 - Sensibilité de la méthode.

Une courbe Γ de $\theta_c = f(X)$ étant déterminée expérimentalement par des mesures de θ_c sur un certain nombre de compositions voisines, on a déterminé X_1 correspondant à $\theta_c = 0$. Supposons qu'un

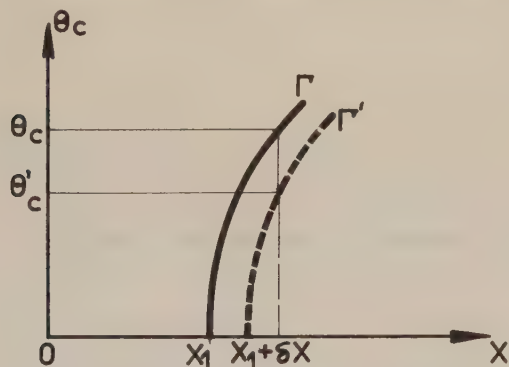


Figure 5.4 - Déplacement de la courbe $\theta_c = f(X)$.

traitement thermique modifie légèrement la répartition des ions Al et Fe sur les sites A et B. La courbe Γ se déplacera et viendra en Γ' . A partir de cette nouvelle courbe (voir figure 5.4) on pourra déterminer par extrapolation la nouvelle valeur de X soit $X_1 + \delta X$. Quelle différence δX peut-on apprécier ? Dans l'intervalle de température compris entre 100°K et 300°K, facilement accessible, une variation de X de 1 % correspond à une variation de θ_c légèrement inférieure à 100°C. Dans cet intervalle une variation de θ_c de 5°C, très mesurable, correspond aussi à une variation de l'ordre de $\delta X = 5 \cdot 10^{-4}$. Or, nous verrons (§ 7.3) qu'au voisinage de $X = 0,3$, cette variation de X correspond à une variation de B , ramenée à X fixe, de $\delta B \approx 3 \cdot 10^{-4}$. Il nous semble que la méthode pourrait permettre d'apprécier des variations de B de l'ordre de 10^{-4} .

6 - ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DE L'ÉQUILIBRE THERMIQUE

6.1 - ETUDE DE LA MISE EN EQUILIBRE -

Les mesures de points de compensation sont effectuées après des traitements thermiques à températures fixes suivis de trempes. On obtient ainsi l'évolution des points de compensation en fonction du temps de traitement. Les figures 6.1 et 6.2 donnent à titre d'exemple cette évolution aux températures de 500, 600°C.

6.2 - EQUILIBRE A DIVERSES TEMPERATURES (AUX POINTS DE COMPENSATION MAGNETIQUE) -

Les valeurs de $X_1(\sigma = 0)$ correspondant à l'équilibre thermodynamique, déduites des mesures précédentes, sont consignées dans le tableau 6.1.

Tableau 6.1

Points de compensation magnétique après
équilibre à différentes températures

Température °C	X_1
500	0,2985
550	0,3125
600	0,3280

L'expérience montre qu'il devient difficile de suivre l'évolution vers l'équilibre aux températures supérieures à 600°C. Nous avons relevé les valeurs suivantes après des traitements relativement longs suivis de trempes à l'azote liquide (tableau 6.2).

Tableau 6.2

Points de compensation magnétique après des traitements
thermiques à températures $\geq 700^\circ\text{C}$

Températures	temps (minutes)	X_1
700°C	32	0,3665
800°C	16	0,401
900°C	24	0,413

6.3 - MESURES DE $\sigma = f(X)$ -

Nous avons tracé les courbes de l'aimantation à saturation à la température de l'hélium et de l'hydrogène liquides en fonction de X sur des matériaux équilibrés à 2 températures différentes. Ces valeurs d'après l'étude que nous avons faite en fonction de la température sont pratiquement égales à celles extrapolées à 0°K au moins jusqu'à $X = 0,8$.

- La figure 6.3 correspond à la série équilibrée à 550°C.
- La figure 6.4 correspond à la série équilibrée à 605°C.

Les points obtenus par extrapolation des mesures par une loi en H ou en $\frac{1}{H}$ sont distingués sur ces figures. Il est intéressant de remarquer qu'un deuxième point de compensation apparaît pour la valeur de $X = 0,8$ aussi bien sur la série équilibrée à 605°C que sur celle recuite (cf. § 4).

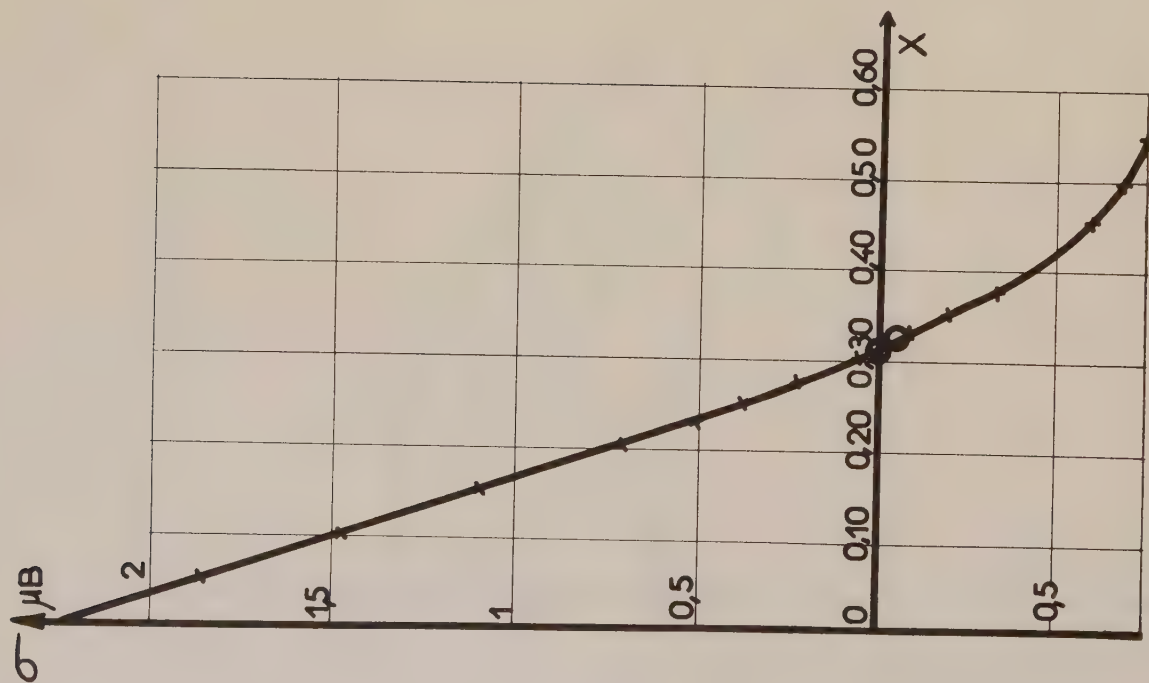


Figure 6.3 - Moments à saturation à 20,4°K - série équilibrée à 550°C.
 points non cerclés : extrapolation en $\frac{1}{H}$.
 points cerclés : extrapolation en H .

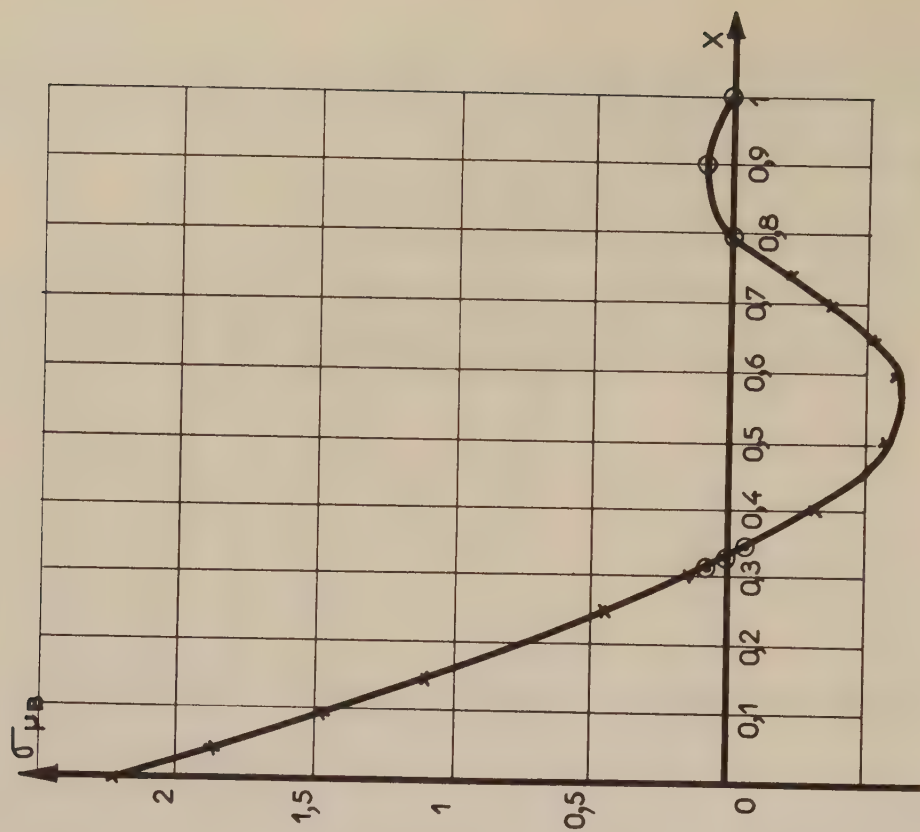


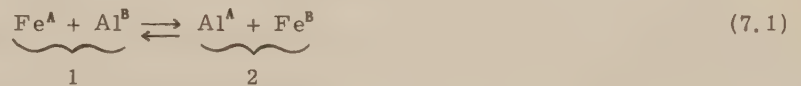
Figure 6.4 - Moments à saturation à 20,4°K - série équilibrée à 605°C.
 points non cerclés : extrapolation en $\frac{1}{H}$.
 points cerclés : extrapolation en H .

7 - INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS (POINT DE VUE MACROSCOPIQUE)

Nous donnerons maintenant une formulation mathématique de la mise en équilibre thermique. Nous rappellerons ensuite l'expression de la constante d'équilibre obtenue par l'entropie statistique. Puis, nous analyserons les résultats du chapitre précédent à l'aide de cette formulation.

7.1 - FORMULATION MATHÉMATIQUE DE LA MISE EN ÉQUILIBRE -

Du point de vue macroscopique le phénomène de diffusion qui nous intéresse peut se décrire comme une réaction chimique réversible qui serait notée :



où Fe^{A} ou B et Al^{A} ou B désignent les ions Fe et Al dans les sites A ou B. Nous noterons les concentrations des divers ions C_{Fe}^{A} , C_{Fe}^{B} , C_{Al}^{A} , C_{Al}^{B} . Nous définirons les vitesses de réactions dans le sens 1 vers 2 et 2 vers 1 par :

$$V_{12} = - \frac{dC_{\text{Fe}}^{\text{A}}}{dT} = \left(\frac{dB}{dT} \right)_{12} = K_{12} C_{\text{Al}}^{\text{B}} C_{\text{Fe}}^{\text{A}} = K_{12} (2X - B) (1 - B) \quad (7.2)$$

$$V_{21} = - \frac{dC_{\text{Fe}}^{\text{B}}}{dt} = \left(- \frac{dB}{dt} \right)_{21} = K_{21} C_{\text{Al}}^{\text{A}} C_{\text{Fe}}^{\text{B}} = K_{21} B(1 - 2X + B) \quad (7.3)$$

Ces relations ont un caractère purement phénoménologique. La vitesse résultante dans le sens 1 vers 2 est la variation observée de B par unité de temps soit :

$$V = V_{12} - V_{21} = \frac{dB}{dt} = K_{12} (2X - B) (1 - B) - K_{21} B(1 - 2X + B) \quad (7.4)$$

L'équilibre correspondant à $B = 0$ et (7.5) conduit à la loi d'action de masse :

$$\frac{B(1 - 2X + B)}{(2X - B) (1 - B)} = \frac{K_{12}}{K_{21}} = K \quad (7.5)$$

La mise en équilibre est décrite par l'équation différentielle (7.4) à variables séparables qui s'écrit :

$$\left. \begin{aligned} dt &= \frac{dB}{-K_{21} B(1 - 2X + B) + K_{12} (2X - B) (1 - B)} \\ &= \frac{-dB}{K_{21} (1 - K) (B - B_1) (B - B_2)} \end{aligned} \right\} \quad (7.6)$$

en appelant B_1 et B_2 les racines du dénominateur.

Or, une de ces racines B_1 correspond, d'après (7.5) à la valeur de B à l'équilibre. Cette valeur étant supposée connue, l'autre racine B_2 est donnée par :

$$B_2 = \frac{-2KX}{B_1(1-K)} \quad (7.7)$$

L'intégration de (7.6) ne pose pas de difficultés. En prenant pour conditions initiales :

$$t = 0, \quad B = B_0 \quad (7.8)$$

On trouve :

$$Z = \exp\left(\frac{-t}{\tau}\right) \quad (7.9)$$

En posant :

$$Z = \frac{B - B_1}{B - B_2} \frac{B_0 - B_2}{B_0 - B_1} \quad (7.10)$$

et en appelant τ la constante de temps :

$$\tau = \frac{1}{(B_1 - B_2) K_{21}(1-K)} \quad (7.11)$$

Si B_1 , K et τ sont donnés expérimentalement on peut en déduire K_{21} par :

$$K_{21} = \frac{1}{(B_1 - B_2)(1-K)} \quad (7.12)$$

7.2 - CALCUL DE LA CONSTANTE D'EQUILIBRE K PAR L'ENTROPIE STATISTIQUE -

La constante K peut être calculée facilement en ne considérant que l'entropie statistique de configuration. C'est ce que fait SMART [14], qui, dans le cas où les ions nickel vont exclusivement dans les sites B obtient :

$$K = \frac{B}{1-B} \frac{1-2X+B}{2X-B} = \exp\left(-\frac{du}{dB} \frac{1}{kT}\right) = \exp\left(-\frac{W}{kT}\right) \quad (7.13)$$

du représente la variation de l'énergie libre lors d'une variation dB du paramètre de répartition B . W peut s'interpréter ainsi comme la différence d'énergie avant et après la permutation d'un couple d'ions Fe-Al (voir [54]).

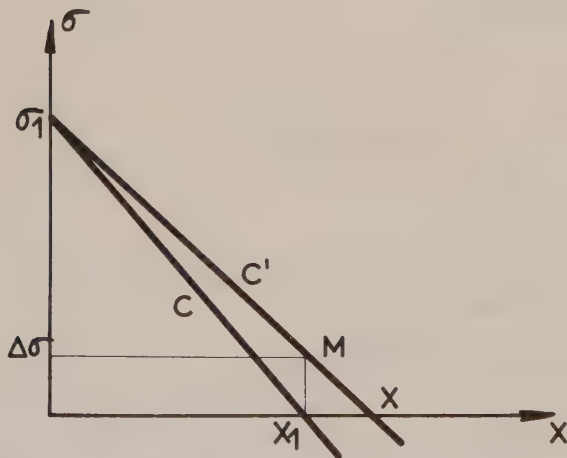


Figure 7.1 - Calcul de B à X fixe (= X_1).

7.3 - INTERPRETATION DE L'EVOLUTION DES VALEURS DE X_1 EN FONCTION DU TEMPS -

Pour interpréter l'évolution des courbes des points de compensation $\theta_c = f(X)$ et donc de la valeur de X_1 en fonction du temps, il faut se ramener à la variation de B à X constant. Pour cela une interpolation doit être faite. Vu les variations très faibles de X en cause (quelques %), cette interpolation ne peut entraîner aucune erreur sensible.

Supposons que l'on observe une variation ΔX de X comme le montre la figure 7.1. Il s'agit de trouver la variation ΔB de B à X fixe = X_1 . Pour cela il suffit de remarquer que, au voisinage de $X = X_1$, la courbe $\sigma = f(X)$ est, avec une très bonne approximation une droite passant par le point ($X = 0, \sigma_1 = 1,8\mu b$). Il en résulte l'expression suivante de Z :

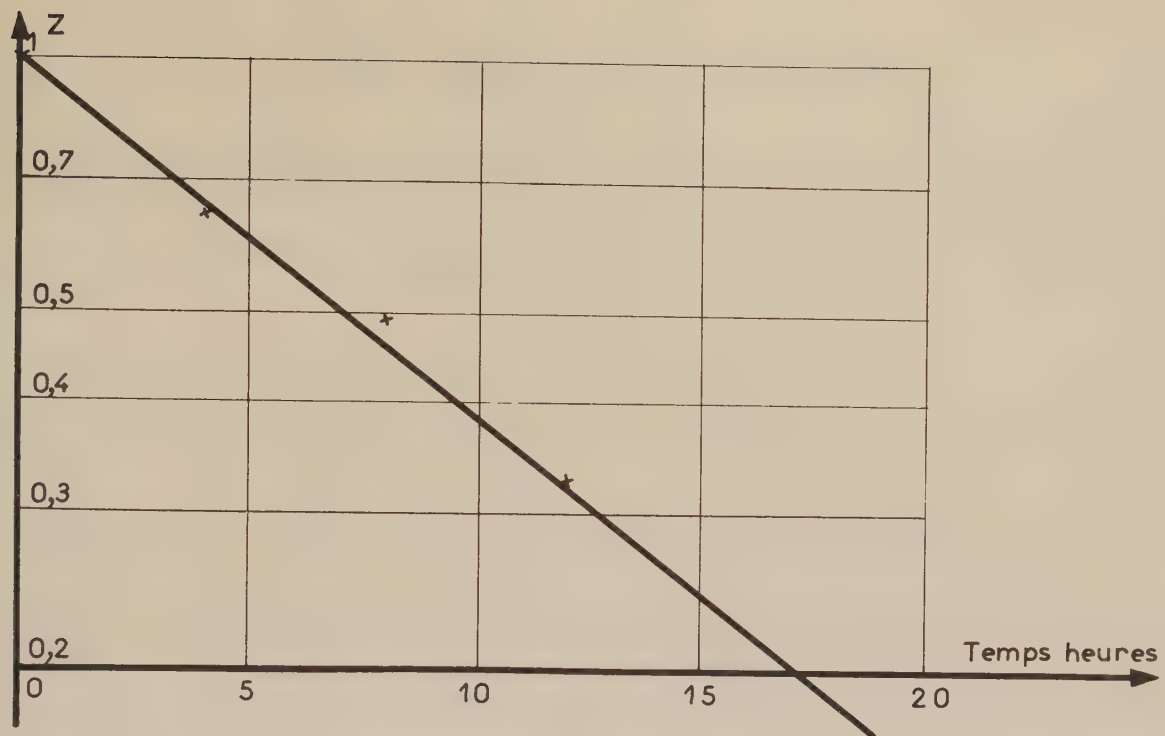


Figure 7.2 - $Z = f(X)$ à 500°C .

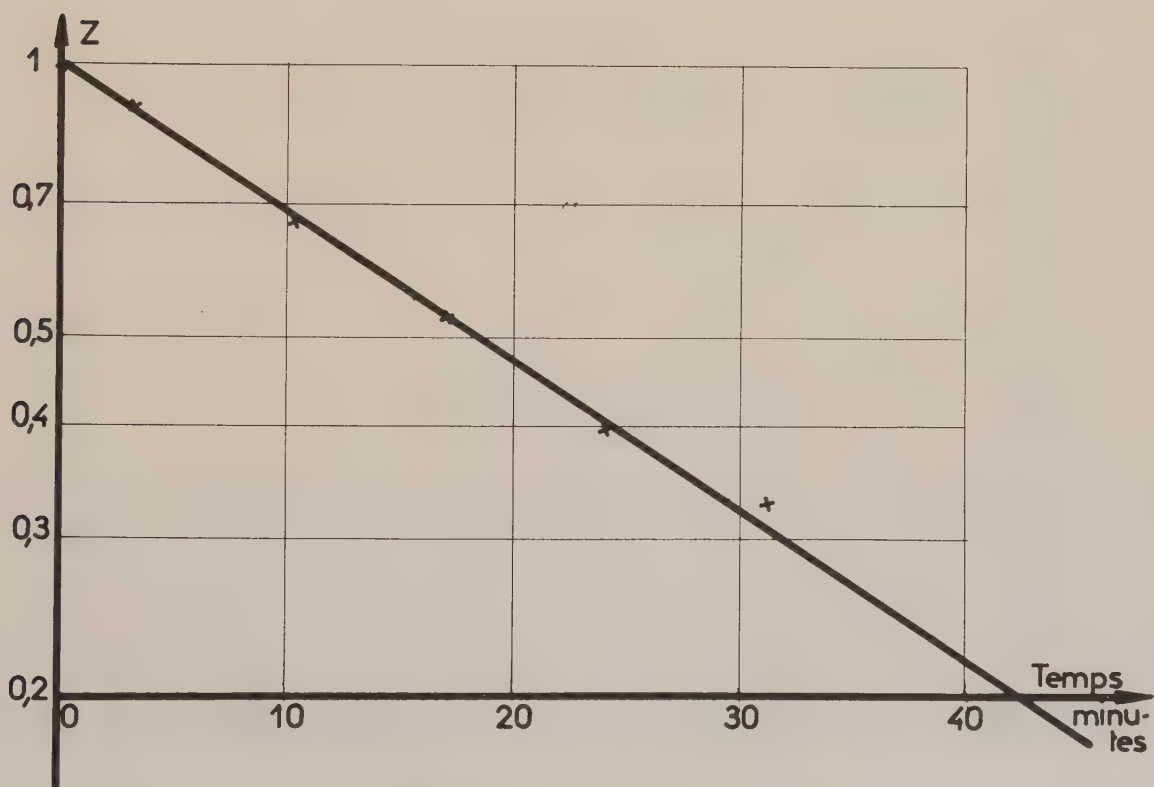


Figure 7.3 - $Z = f(X)$ à 600°C .

$$Z = \frac{X_0}{X_0 - X_1} \frac{B_1 - B_2 + \frac{\sigma_1}{10} \frac{X_0 - X_1}{X_0}}{B_1 - B_2 + \frac{\sigma_1}{10} \frac{X - X_1}{X}} \frac{X - X_1}{X} \quad (7.14)$$

Les résultats concrétisés par les figures 6.1 et 6.2 se traduisent, à l'aide de la formule précédente par les courbes de Z en fonction du temps des figures 7.2 et 7.3 (en échelle semi-logarithmique). La loi est bien de la forme (7.9).

Le tableau 7.1 donne les constantes de temps mesurées et les fréquences K_{21} et K_{12} de permutations des ions Al et Fe dans le sens facile et le sens difficile.

Tableau 7.1

Constantes de temps et fréquences d'inversion des couples Al-Fe dans les sens facile et difficile.

Température °C	τ sec.	K_{21} sec. ⁻¹	K_{12} sec. ⁻¹
500	$3,97.10^4$	$3,84.10^{-5}$	$2,78.10^{-6}$
550	$7,8.10^3$	$1,91.10^{-4}$	$1,56.10^{-5}$
600	$1,585.10^3$	$0,9205.10^{-3}$	$0,857.10^{-4}$

Nous avons porté sur la figure 7.4 les valeurs de K_{21} en fonction de $\frac{1}{T}$ en échelle semi-logarithmique. Nous obtenons une droite correspondant à la formule :

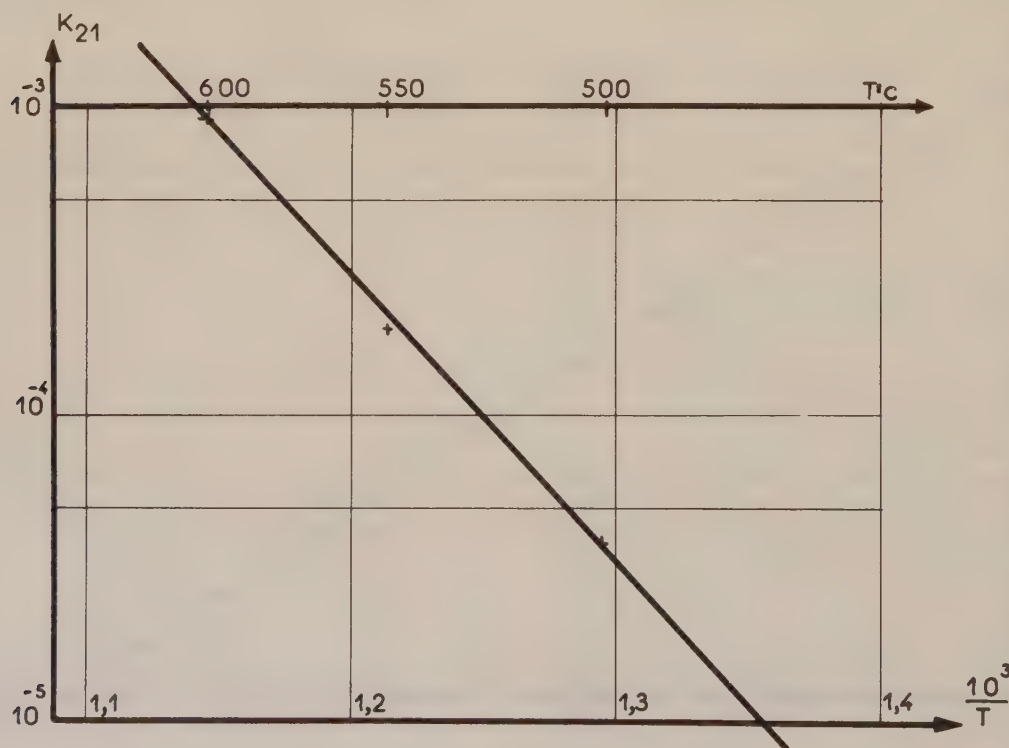


Figure 7.4 - Fréquence de permutation des ions Al et Fe en fonction de $\frac{1}{T}$ en échelle semi-logarithmique.

$$K_{21} = f_0 \exp \left(-\frac{E}{kT} \right) \quad (7.15)$$

avec

$$E = 1,87 \pm 0,18 \text{ ev}$$

$$f_0 = 4,16.10^7 \pm 0,6.10^7 \text{ sec}^{-1}$$

On aura donc aussi, d'après les formules (7.5) et (7.13)

$$K_{12} = f_0 \exp \left(-\frac{E + W}{kT} \right) \quad (7.16)$$

avec

$$E + W = 2,05 \text{ ev} \quad (W = 0,18 \pm 0,01 \text{ ev})$$

Les valeurs de K_{12} et K_{21} ainsi déterminées définissent complètement (pour la composition $X \simeq 0,3$ et dans l'intervalle de température de 500 à 600°C) le phénomène de diffusion observé, d'un point de vue macroscopique.

7.4 - EQUILIBRE THERMIQUE A DIFFERENTES TEMPERATURES (AU POINT DE COMPENSATION MAGNETIQUE) -

Les valeurs de X_1 obtenues après les traitements thermiques longs à des températures comprises entre 500 et 900°C permettent par l'application de la formule (7.13) d'aboutir aux énergies d'activation W , en électron volts, consignées dans le tableau 7.2.

Tableau 7.2

Energies d'activation déduites de la valeur des points de compensation magnétique

Température °C	W ev
500	0,177
550	0,179
600	0,181
700	0,184
800	0,192
900	0,207

Les valeurs plus grandes de W correspondant aux mesures après trempe de 800°C et surtout de 900°C trahissent certainement l'imperfection de la trempe à ces températures. En effet à 900°C la constante de temps de mise en équilibre thermique doit être de l'ordre de la seconde (en extrapolant les valeurs du § 7.3).

Ainsi, à l'équilibre thermique dans l'intervalle de température au moins compris entre 500 et 700°C, la répartition des ions Al et Fe dans les ferrosinelles étudiées est décrite de façon satisfaisante par une énergie d'activation W que l'on peut interpréter comme la différence d'énergie avant et après l'inversion d'un couple d'ions Al et Fe. L'état de plus faible énergie correspond à celui où l'ion Al est dans un site B. Les mesures au point de compensation magnétique nous permettent d'aboutir à la valeur moyenne :

$$X = 0,31 \quad , \quad W = 0,18 \pm 0,01 \text{ ev}$$

7.5 - EQUILIBRE THERMIQUE EN FONCTION DE X -

Des valeurs de σ mesurées sur les échantillons équilibrés à 550°C et 605°C, nous pouvons déduire W en fonction de X (figure 7.5). Dans l'intervalle de X où les fluctuations du champ moléculaire ne sont pas à considérer ($0 \leq X \leq 0,5$) tous les points obtenus sont pratiquement sur la même droite. Ils s'en écartent sensiblement pour $X > 0,5$, ce qui n'est pas étonnant puisque la formule (5.3) n'est plus alors rigoureusement valable.

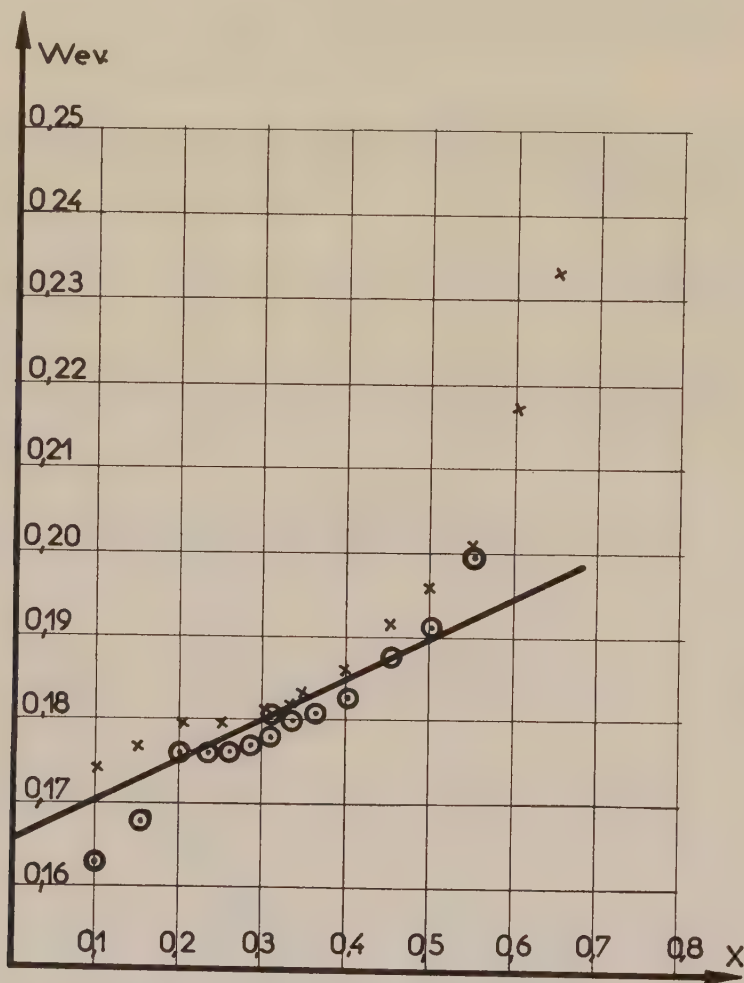


Figure 7.5 - Energie d'activation $W = f(X)$.
 ○ équilibre à 550°C.
 × équilibre à 605°C.

Nous avons calculé l'erreur maximum ΔW commise sur W . Elle est donnée en fonction de X par le tableau 7.3.

Tableau 7.3

Valeur supérieure de l'erreur commise sur W

X	0,05	0,1	0,3	0,5
ΔW_{ev}	0,07	0,03	0,01	0,01

8 - DISCUSSION GÉNÉRALE

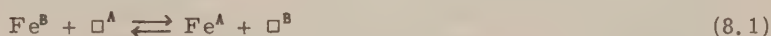
8.1 - GENERALITES -

Quel est le mécanisme de la permutation des ions Al et Fe sur les sites tétraédriques et octaédriques ? A priori on peut songer à une permutation directe des deux ions, à une rotation simultanée d'un groupe d'ions en chaîne (ZENER [27]), ou à un mécanisme par lacunes. Certains faits cependant militent en faveur d'un mécanisme par lacunes hors de l'équilibre thermique. D'abord la valeur de f_0 de la formule (7.15) est nettement inférieure à la fréquence de Debye. Ensuite nous avons trouvé une influence sur f_0 de traitements à hautes températures ainsi que de l'atmosphère de tels traitements. Enfin, nous avons pu noter un effet important sur ce même facteur f_0 de défauts de stochéométrie. Avant de décrire brièvement les expériences correspondantes, nous allons chercher à préciser un modèle de diffusion par lacunes.

8.2 - ESSAIS D'UN MODELE DE DIFFUSION PAR LACUNES -

8.2.1 - Généralités.

Si l'on a affaire à un mécanisme par lacunes, la répartition des ions Al et Fe entre les sites A et B en fonction de la température et du temps des traitements thermiques, dépend de réactions qui peuvent être notées schématiquement :



où $\square^A$ ou $\square^B$ désignent la lacune dans un site A ou B. En fait les réactions (8.1) et (8.2) ne décrivent pas avec suffisamment de détails le phénomène car, à priori, on ne peut considérer tous les sites A ou tous les sites B comme équivalents. En effet, tous les sites A (ou B) n'ont pas le même entourage et il faudrait, en toute rigueur, distinguer toutes les configurations possibles dans le voisinage d'un site A (ou B). Le nombre des catégories différentes de sites à distinguer serait important si l'on songe que, dans le proche voisinage d'un site A, se trouvent $n_A^B = 12$ sites B dans lesquels existent des ions Ni, Al, Fe, et des lacunes, et que, dans le proche voisinage d'un site B se trouvent $n_B^A = 6$ sites A dans lesquels se trouvent des ions Fe, Al et des lacunes.

Les lacunes étant supposées hors de l'équilibre, leur nombre total par molécule C_1 est supposé constant. Mais la répartition des lacunes sur les différentes catégories de sites dépend, en principe, d'une manière complexe de la température et du temps. Dans un intervalle de temps relativement court devant les temps de traitements thermiques pratiqués, le nombre des sauts de lacunes est relativement grand (d'au moins quelques 10^4 en moyenne au seuil de la sensibilité, comme nous le verrons par la suite). Pendant un tel temps, le nombre des ions par molécule ayant passé de sites A à des sites B est égal au nombre des ions ayant passé de sites B à des sites A, au nombre des lacunes près. Le nombre de tels passages est d'au moins quelques 10^{-4} par molécule, alors que la concentration en lacunes n'est que de quelques 10^{-7} . Par conséquent, le nombre d'ions ayant passé des sites A à B est pratiquement égal au nombre d'ions ayant passé des sites B à A. Il en résulte que, dans le même temps défini plus haut, le nombre des lacunes créées sur une catégorie de sites est pratiquement égal au nombre des lacunes annihilées sur cette même catégorie de sites. Nous supposerons un tel état quasi stationnaire atteint.

Le modèle de diffusion que nous avons créé se base sur ce principe et comporte, en outre, d'importantes simplifications :

a) D'abord nous avons supposé que les fréquences de passage des ions Fe et Al des sites A à B et vice versa et notées $f_{Fe}^{A \rightarrow B}$, $f_{Al}^{A \rightarrow B}$, $f_{Fe}^{B \rightarrow A}$, $f_{Al}^{B \rightarrow A}$ (auxquelles sont associées les énergies de cols $W_{Fe}^{A \rightarrow B}$, $W_{Al}^{A \rightarrow B}$, $W_{Fe}^{B \rightarrow A}$, $W_{Al}^{B \rightarrow A}$) sont indépendantes des sites A ou B considérés. Ceci peut être justifié par le fait que, lors de la diffusion ce sont les ions oxygène, beaucoup plus gros, qui doivent se déformer pour laisser passer les ions Al^{+++} et Fe^{++} , à configurations sphériques, plus petits et plus rigides.

b) Trois catégories de sites seulement sont distinguées :

- les sites A.
- les sites B n'ayant dans leur proche voisinage que des sites A occupés par des ions Fe.
- les sites B restant, ayant dans leur proche voisinage au moins un site A occupé par un ion Al.

Les calculs détaillés concernant ce modèle sont donnés en annexe.

8.2.2 - Conclusion.

L'interprétation de l'énergie d'activation W régissant la répartition des ions à l'équilibre thermodynamique doit être indépendante du processus de la diffusion. Elle s'écrit dans le cadre de nos hypothèses :

$$W = W_{Al}^{B \rightarrow A} + W_{Fe}^{A \rightarrow B} - W_{Al}^{A \rightarrow B} - W_{Fe}^{B \rightarrow A} \quad (8.3)$$

Cette énergie serait, d'après DELORME [55] dûe principalement aux variations d'énergie électrostatique. Dans notre cas, où les charges électriques des ions migrants sont identiques, cela résulterait essentiellement de la variation du paramètre oxygène. Mais les variations de ce dernier serait si faible ($2,4 \cdot 10^{-5}$ par couple d'ions Fe-Al permutés et par molécule, en appliquant la formule de DELORME) qu'une confirmation directe n'est pas possible.

L'interprétation de l'énergie d'activation E de la constante de temps de mise en équilibre thermique est beaucoup plus délicate puisqu'elle demanderait une connaissance détaillée du processus de diffusion. En admettant qu'il s'agisse d'une diffusion par lacunes, on ne peut, dans l'état actuel des choses, qu'imaginer un modèle très simplifié dans lequel entrent plus de paramètres que l'expérience permet d'en déterminer. Un tel modèle aide cependant à se faire une image de la diffusion par lacunes et à comprendre la nature des difficultés d'une analyse plus détaillée. En outre, il donne un ordre de grandeur raisonnable pour la concentration en lacunes, ce qui permet d'avoir une idée du nombre des sauts utiles effectués en moyenne, par une lacune lors des différents traitements thermiques.

On exclut dans cette évaluation les sauts éventuellement possibles d'un site A vers un autre site A ou d'un site B vers un autre site B, sauts qui ne sont pas observables dans nos expériences. A titre d'exemple en prenant : $C_1 = 5 \cdot 10^{-7}$, lors du traitement de 4h à 500°C (qui, après mise en équilibre à 600°C donne une variation relativement importante de X_1 : 1,2 %), une lacune doit en moyenne faire de l'ordre de $3,5 \cdot 10^5$ sauts. Après mise en équilibre à 600°C, un traitement à 500°C permettant d'apprécier le déplacement d'un point de compensation au seuil de la sensibilité nécessite environ $5 \cdot 10^4$ sauts. Dans tous les traitements thermiques compris entre 500 et 600°C de l'étude, une lacune fait en moyenne 10^8 sauts. Notons que si ce mécanisme était prépondérant une lacune parcourrait, lors de ces sauts en moyenne une distance de 3,4 microns tandis que pour le seuil de sensibilité (comme défini plus haut) la distance parcourue serait inférieure à 0,1 micron.

8.3 - INFLUENCE DE TRAITEMENTS A HAUTES TEMPERATURES -

Une preuve du fait que le mécanisme de la diffusion fait intervenir des lacunes hors de l'équilibre thermique peut être recherchée en essayant de modifier la concentration des lacunes par des traitements à hautes températures. On pourrait penser en effet que cette concentration est sous la dépendance de l'équilibre oxydo réducteur qui fixe également le taux d'oxydation. En suivant une démarche analogue à celle, générale, proposée par KRÖGER et VINK [56], on peut montrer que la concentration des lacunes de cations est de la forme :

$$C_1 = C_1^0 p_{O_2}^{\frac{1}{2}} \exp \left(- \frac{W_1}{kT} \right) \quad (8.4)$$

où m serait égal à $\frac{2}{9}$ dans le cas simple d'interaction négligeable entre les différents défauts. W_1 peut être, suivant les cas, positif ou négatif.

D'autre part, il faut considérer la manière dont cet équilibre oxydo-réducteur est obtenu. La réponse doit tenir en partie dans le mécanisme de diffusion des ions oxygène. Il pourrait s'agir d'un mécanisme de diffusion par lacunes mettant en jeu des énergies d'activation assez considérables. Dans une étude sur le grossissement des grains PAULUS et GUILLAUD [57] pensent qu'entre 1125 et 1425°C, l'énergie d'activation correspondant à l'auto-diffusion de l'ion oxygène serait de 3,6 ev. Il en résulte que l'équilibre oxydo-réducteur ne pourrait être trempé que dans un intervalle assez réduit de température. Comme l'énergie W_1 de la formule (8.4) doit être beaucoup plus faible que la précédente, l'intervalle de variation de C_1 à la suite de traitement thermiques suivis de trempes devrait être assez réduit, et ce serait une des difficultés à prévoir dans ce genre d'étude.

Expérimentalement, nous avons pu mettre en évidence l'influence de deux facteurs : température et pression d'oxygène, sur les constantes de temps de mise en équilibre thermique de la répartition des ions Al et Fe. Le tableau 8.1 et la figure 8.1 concernent l'influence des traitements à hautes températures. Un effet est obtenu à partir de 900°C. Au-delà de 1000°C la constante de temps n'évolue plus ce qui pourrait être interprété par le fait qu'il ne doit plus être alors possible d'effectuer de bonnes trempes. L'influence de la pression d'oxygène est étudiée en plaçant deux échantillons à 950°C l'un dans un courant d'oxygène, l'autre dans un courant d'azote. Le rapport des concentrations de lacunes, déduit de la mesure des constantes de temps à 500°C est de :

$$C_1(\text{azote}) = 0,79 C_1(\text{oxygène}).$$

ce facteur quoique assez faible joue donc dans le sens prévisible théoriquement par la formule (8.4).

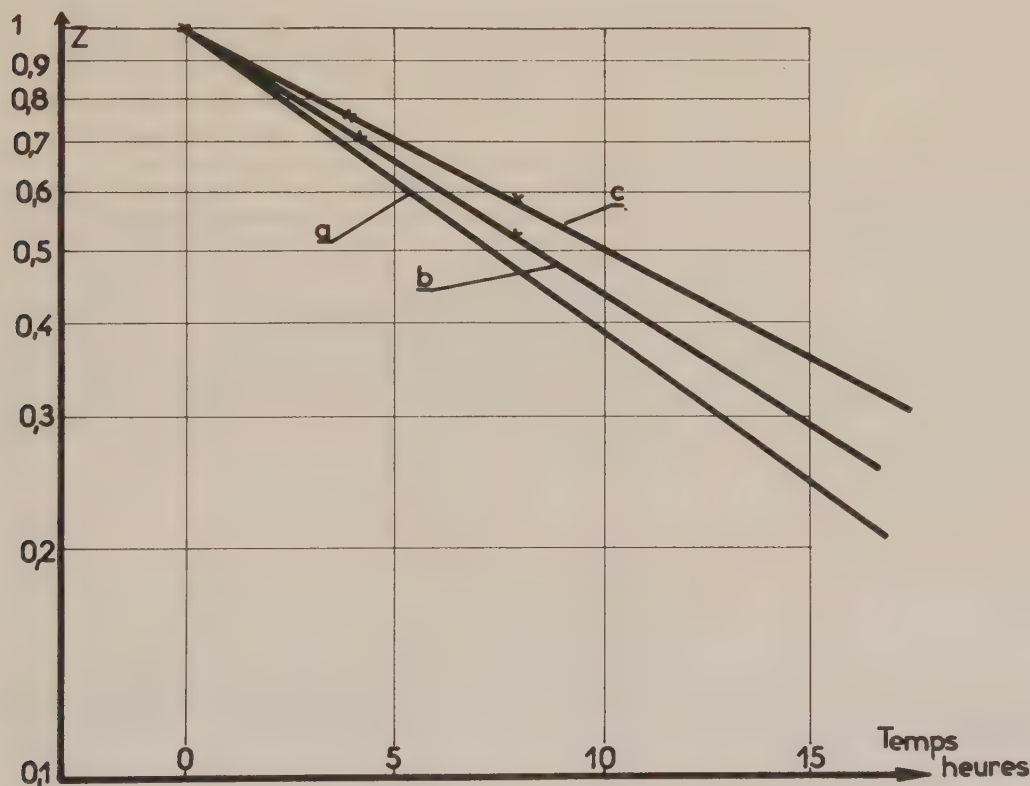


Figure 8.1 - Influence des traitements à hautes températures sur la constante de temps de diffusion à 500°C. a) échantillons recuits ; b) échantillons trempés de 950°C (4h) ; c) échantillons trempés de 1000°C (24h).

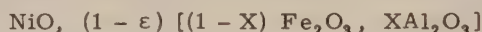
Tableau 8.1

Influence sur les constantes de temps à 500°C
de divers traitements à hautes températures

Traitements thermiques	τ à 500°	C_1
Recuit	$3,97.10^4$ sec.	$C_1^0 \approx 5.10^{-7}$
800°C - 1h - trempe à l'air	Aucune variation décelable	
850°C - 1h - trempe à l'air	idem	
900°C - 1h - trempe à l'air	Variation inférieure à 10 %	
900°C - 2h - trempe à l'air	Aucune variation supplémentaire décelable	
950°C - 4h - trempe à l'air	$4,32.10^4$ sec.	$0,92 C_1^0$
1 000°C - 24h - trempe à l'air	$5,58.10^4$ sec.	$0,71 C_1^0$
1 300°C - 1h - trempe à l'azote liquide	$5,76.10^4$ sec.	$0,69 C_1^0$

8.4 - INFLUENCE DE DEFATS DE STOCHEOMETRIE -

La concentration en lacunes doit pouvoir également être modifiée par des défauts de stochéométrie. Aussi avons-nous préparé des échantillons dont la formule chimique brute est :



avec

$$- 0,02 \leq \varepsilon \leq + 0,04$$

Les fréquences f_0 , tirées des mesures de constantes de temps, sont données dans le tableau 8.2.

Tableau 8.2

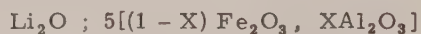
Influence sur le facteur préexponentiel f_0
de défauts de stochéométrie

ε	f_0
- 0,02	$6,5.10^7$
0	$3,6.10^7$
+ 0,02	$4,8.10^6$
+ 0,04	$< 1.10^4$

Nous constatons un effet important qui peut être interprété simplement par une variation de la concentration des lacunes de cations avec ε .

8.5 - ESSAIS SUR DES COMPOSES A BASE DE LITHIUM -

Des travaux analogues à ceux faisant l'objet principal de ce mémoire ont été menés également sur les ferrosphinelles de formule brute :



Des composés de ce diagramme ont des courbes d'aimantation en fonction de la température à point de compensation (pour $X \approx 0,3$) ; nous avons trouvé un comportement en fonction des traitements thermiques analogue à celui décrit pour les ferrospinelles de nickel. Nous avons pu déterminer pour $0,1 \leq X \leq 0,3$ une énergie d'activation, correspondant à l'équilibre thermodynamique, de $W = 0,135$ ev. Une énergie d'activation de $E = 2,0$ ev, correspondant à la constante de temps de mise en équilibre est également obtenue. De plus des variations par rapport à la stoechiométrie (rapport du nombre des ions Li au nombre des ions Fe et Al) ont permis, là aussi, de modifier les constantes de temps (d'un facteur supérieur à 50). Le facteur pré-exponentiel f_0 (compris entre 10^7 et 10^9) reste, dans tous les cas, nettement inférieur à la fréquence de DEBYE. Tous ces faits confirment donc ceux obtenus sur les ferrospinelles de nickel.

8.6 - SYNTHÈSE -

Un certain nombre de faits semblent militer ainsi en faveur d'une diffusion des cations à relativement basses températures par un mécanisme mettant en jeu des lacunes créées lors de traitements thermiques à relativement hautes températures.

Dans une telle optique, il est possible de placer non seulement nos résultats mais aussi un ensemble de données de la littérature. Tous les phénomènes de diffusion ionique à relativement basses températures doivent être assez voisins de celui que nous avons étudié ici. Nous pensons, par exemple, aux diffusions ioniques mises en évidence par l'étude du traînage magnétique que nous avons déjà évoqué [35], [36], [37], ou, par l'étude de l'anisotropie magnéto-cristalline [38], [39]. Le phénomène de désaccommodation appelé DA^I par Thérèse MERCERON [37] et observé par exemple dans les composés $Ni_xFe_{3-x}O_4$ avec une énergie d'activation d'environ 1,9 ev est spécialement à rapprocher de nos résultats. On peut en faire autant des travaux de IIDA [38] sur les composés du diagramme $Fe_3O_4 - CoFe_2O_4$ dont il étudie l'évolution de l'anisotropie magnéto-cristalline. Un modèle simple le conduit à considérer des concentrations de lacunes comprises entre quelques 10^{-3} et quelques 10^{-8} suivant les cas. Certes, ces auteurs ne considèrent des réarrangements d'ions métalliques que sur les seuls sites B, mais, compte tenu de l'ordre de grandeur des énergies d'activation trouvé dans notre étude, des mécanismes mettant en jeu des sauts de sites A à sites B et vice-versa ne sont sans doute pas à exclure.

L'interprétation des expériences réalisées à hautes températures (supérieures à 900°C dans notre cas) doit faire certainement appel à des phénomènes assez différents, liés à la diffusion des ions oxygène. Les énergies d'activation pour l'auto-diffusion des ions Fe dans $NiOFe_2O_3$ et $NiOAl_2O_3$ trouvées par LINDER [31] (voir aussi [32]) : 3,55 ev ne semblent pas s'expliquer directement par la somme des énergies de déplacement et de formation des lacunes de cations. Des énergies assez voisines sont d'ailleurs trouvées pour la diffusion d'un certain nombre de cations dans diverses spinelles et pour celles déduites de l'étude du grossissement des grains : 3,6 ev [57]. Dans tous ces cas, on doit pouvoir admettre que le mécanisme principal est la diffusion de l'ion oxygène et que les cations sont en quelque sorte entraînés dans le flux des oxygènes diffusants. Ceci s'expliquerait aisément si l'on songe que, à cause d'énergies d'activation assez différentes, la diffusion des ions oxygène deviendrait brutalement le mécanisme prépondérant à partir d'une certaine température.

9 - CONCLUSION

Nous avons étudié par un nouveau moyen un phénomène de diffusion thermique se traduisant par la permutation des ions Fe et Al sur les sites octaédriques et tétraédriques des ferros spinelles de nickel de formule $\text{NiO}, (1 - X) \text{Fe}_2\text{O}_3, X\text{Al}_2\text{O}_3$. Des résultats de mesures sont donnés concernant un ensemble de propriétés magnétiques (moments, facteurs gyromagnétiques et largeurs de raie de résonance) de ces substances complétant les données de la littérature. Le problème de la détermination de la répartition des ions métalliques est repris, à la suite de SMART, et il est montré que pour $0 \leq X \leq 0,5$ les ions nickel ne vont, aux erreurs de mesures près, que dans les sites octaédriques. L'étude de la diffusion est faite à l'aide de la mesure de la saturation absolue. L'originalité de la méthode, très sensible, réside dans l'utilisation des points de compensation magnétique. Les mesures faites sur des échantillons ayant subi différents traitements thermiques suivis de trempes permettent d'aboutir à deux énergies d'activation : celle régissant l'équilibre thermique lui-même est de 0,18 ev ; celle conditionnant la constante de temps de mise en équilibre est de 1,87 ev. La preuve du mécanisme par lacunes de la diffusion a été recherchée dans l'étude de l'influence des traitements thermiques à hautes températures ainsi que des variations de stochéométrie.

Cette nouvelle méthode d'étude des phénomènes de diffusion dans les oxydes ferrimagnétiques présente certains avantages et en premier lieu son interprétation très directe. L'aimantation à saturation à 0°K des oxydes ferrimagnétiques est une des grandeurs les mieux comprises du magnétisme (grâce à la théorie de NEEL) et les plus faciles à interpréter. Sa mesure se fait d'ailleurs avec une bonne précision. D'autre part, la diffusion est purement thermique et aucun effet magnétique ne vient s'y superposer, le corps étant traité au-dessus du point de Curie. On peut remarquer également que l'effet étudié est un effet de volume dont on est sûr qu'il intéresse toute la masse du matériau. Le fait que les mesures soient faites à l'état trempé et non pendant le phénomène de diffusion lui-même autorise une certaine souplesse dans le choix des températures de l'étude. En particulier on peut utiliser les températures au-dessus du point de Curie comme nous l'avons déjà remarqué. Par contre la méthode impose la nécessité d'effectuer de bonnes trempes ce qui limite la mesure des petites constantes de temps. Mais, elle est bien adaptée à l'étude des réseaux presque parfaits, (ne possédant que très peu de défauts). Il y a lieu aussi d'insister sur le fait que nous avons obtenu non pas un spectre étalé de constantes de temps comme c'est souvent le cas dans l'étude de telles substances, mais des énergies d'activation très bien définies. Cela est lié au fait que nos produits possèdent peu de défauts, et aussi peut-être à l'interprétation plus directe que notre méthode permet des phénomènes.

Nous avons vu que, bien que la concentration en lacunes de cations soit très faible (de l'ordre de quelques 10^{-7}) la sensibilité de la méthode décrite est bonne puisque l'on peut mettre en évidence moins de quelques 10^4 sauts de lacune. Cette grande sensibilité a pour conséquence la possibilité d'étudier la diffusion des ions métalliques en ne changeant que très peu la répartition de ces derniers sur les sites A et B. Le coefficient de diffusion correspondant à cette sensibilité peut être extrêmement faible car ces sauts peuvent être obtenus dans un temps très long. La limite n'est due qu'à la longueur des traitements thermiques nécessaires puisque la mesure intègre ce qui s'est passé pendant ces traitements. En appliquant la formule (1.4) avec les distances interatomiques données par GORTER [12] on aboutit à des coefficients de diffusion des ions métalliques décelables par des traitements thermiques de quelques heures de l'ordre de :

$$D = \text{quelques } 10^{-21} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$$

A notre connaissance il n'existe pas d'autre méthode permettant l'étude d'aussi faibles coefficients de diffusion.

ANNEXE A

ESSAIS DE MODÈLE DE DIFFUSION PAR LACUNES

NOTATIONS -

Nous noterons les concentrations par site A ou B des ions Fe et Al comme au § 7.1. : C_{Fe}^A , C_{Fe}^B , C_{Al}^A , C_{Al}^B . Nous appellerons n_A^B le nombre de sites B proches-voisins d'un site A sur lesquels un ion placé dans un site A peut sauter directement. De même, n_B^A sera le nombre de sites A proches-voisins d'un site B. On a d'ailleurs, en se limitant aux voisins les plus proches :

$$\left. \begin{array}{l} n_A^B = 12 \\ n_B^A = 6 \end{array} \right\} \quad (A.1)$$

Nous noterons $f_{Fe}^{A \rightarrow B}$ la fréquence (nombre moyen par seconde) de passage d'un ion Fe d'un site A dans un site B proche voisin lorsque dans ce site existe une lacune. $f_{Fe}^{B \rightarrow A}$, $f_{Al}^{A \rightarrow B}$ et $f_{Al}^{B \rightarrow A}$ auront des significations analogues. Ces quantités seront supposées être des fonctions exponentielles de la température, les énergies d'activation correspondantes (énergies de col dans les sauts considérés) seront notées : $W_{Fe}^{A \rightarrow B}$, $W_{Fe}^{B \rightarrow A}$, $W_{Al}^{A \rightarrow B}$, et $W_{Al}^{B \rightarrow A}$. Nous noterons $F_{Fe}^{A \rightarrow B}$ le nombre d'ions Fe par molécule qui passe par seconde des sites A à des sites B. $F_{Fe}^{B \rightarrow A}$, $F_{Al}^{A \rightarrow B}$ et $F_{Al}^{B \rightarrow A}$ auront des significations analogues. Enfin, nous appellerons C_l la concentration des lacunes par molécule c'est-à-dire le nombre de lacunes pour un site A et deux sites B.

ENONCE DU PROBLEME -

Nous prendrons comme composition pour laquelle nous tenterons de créer un modèle de diffusion, celle qui a un moment magnétique nul à l'équilibre thermique à 550°C ($X = 0,312$). Toutes les compositions à point de compensation étudiées après différents traitements thermiques n'en diffèrent en fait que très peu. La répartition des ions sur les sites est donnée par le tableau A.1.

Tableau A.1

Répartition des ions métalliques dans le
composé correspondant à $X = 0,312$

Site A	Site B
	Ni.
(1 - B) Fe	(0,376 + B) Fe
B Al	(0,624 - B) Al

Nous appliquerons les principes énoncés au § 8.2. En particulier nous ne distinguerons seulement que trois catégories de sites :

● Les sites A dans lesquels nous supposerons que, en moyenne, les lacunes passent la fraction η_A du temps. Notons, que dans les configurations les plus probables autour d'un site A, il y a 6 ions Ni, 3 ions Fe et 3 ions Al proche voisins.

• Les sites B n'ayant que des sites A proche voisins occupés par des ions Fe, les lacunes y restent en moyenne la fraction $\eta_{B_{Fe}}$ du temps. Un peu plus de la moitié des sites B sont de cette catégorie.

• Les sites B ayant des sites A proche-voisins occupés par des ions Fe et Al, les lacunes y restent en moyenne la fraction $\eta_{B_{Al}}$ du temps. La plupart de ces sites ont dans leur voisinage un seul ion Al.

Ceci posé, la variation du paramètre de répartition B en fonction du temps qui est la donnée expérimentale peut s'exprimer par :

$$\frac{dB}{dt} = F_{Fe}^{A \rightarrow B} - F_{Fe}^{B \rightarrow A} = F_{Al}^{B \rightarrow A} - F_{Al}^{A \rightarrow B} \quad (A.2)$$

Nous allons chercher à expliciter $\frac{dB}{dT}$ en fonction de $f_{Fe}^{A \rightarrow B} \dots$ et de la concentration en lacunes.

CALCUL DE $F_{Fe}^{A \rightarrow B}$, $F_{Fe}^{B \rightarrow A}$, $F_{Al}^{A \rightarrow B}$, $F_{Al}^{B \rightarrow A}$ -

Calculons d'abord $F_{Fe}^{B \rightarrow A}$. Par molécule, le nombre des sites B occupés par des ions Fe est C_{Fe}^B . Chaque site B est entouré de n_B^A sites A dont $n_B^A C_1 \eta_A$ sont occupés en moyenne par des lacunes. Le nombre des ions Fe qui, par molécule, passe d'un site B à un site A est ainsi :

$$F_{Fe}^{B \rightarrow A} = C_{Fe}^B n_B^A C_1 \eta_A f_{Fe}^{B \rightarrow A} \quad (A.3)$$

De même le nombre d'ions Al qui, par molécule passe d'un site B à un site A est :

$$F_{Al}^{B \rightarrow A} = C_{Al}^B n_B^A C_1 \eta_A f_{Al}^{B \rightarrow A} \quad (A.4)$$

Pour calculer $F_{Al}^{A \rightarrow B}$ il faut considérer les sites A occupés par des ions Al, au nombre de C_{Al}^A par molécule. Chacun de ces sites est entouré par n_A^B sites B (qui sont nécessairement des sites B_{Al}), dont $n_A^B \eta_{B_{Al}} \frac{C_1}{2}$ sont occupés en moyenne par des lacunes.

Le nombre des ions Al par molécule qui passe de A à B est ainsi :

$$F_{Al}^{A \rightarrow B} = C_{Al}^A \frac{n_A^B C_1}{2} \eta_{B_{Al}} f_{Al}^{A \rightarrow B} \quad (A.5)$$

Pour calculer $F_{Fe}^{A \rightarrow B}$, il faut faire la somme des ions Fe passant des sites A sur les sites B_{Fe} et sur les sites B_{Al} . Les ions Fe sur les sites A sont au nombre de C_{Fe}^A par molécule ; ils sont entourés de n_A^B sites B dont $y_{Fe} n_A^B$ sont des sites B_{Fe} et $y_{Al} n_A^B$ des sites B_{Al} . Sur les sites B_{Fe} existent en moyenne $\frac{1}{2} y_{Fe} n_A^B \eta_{B_{Fe}} C_1$ lacunes et sur les sites B_{Al} $\frac{1}{2} y_{Al} n_A^B \eta_{B_{Al}} C_1$ lacunes, on a donc :

$$F_{Fe}^{A \rightarrow B} = C_{Fe}^A \frac{n_A^B C_1}{2} (y_{Fe} \eta_{B_{Fe}} + y_{Al} \eta_{B_{Al}}) f_{Fe}^{A \rightarrow B} \quad (A.6)$$

y_{Fe} et y_{Al} sont les probabilités pour qu'un site B dans le voisinage duquel il y a un ion Fe soit un site B_{Fe} (dans ce cas les 5 autres sites A proche-voisins sont occupés par des ions Fe) ou un site B_{Al} (dans ce cas il existe dans les 5 autres sites A proche voisins au moins un ion Al).

$$y_{Al} = \sum_{n=1}^5 \frac{5!}{(5-n)! n!} (1 - C_{Al}^A)^{5-n} (C_{Al}^A)^n \quad (A.7)$$

$$y_{Fe} = 1 - y_{Al} \quad (A.8)$$

CALCUL DE η_A , $\eta_{B_{Fe}}$, $\eta_{B_{Al}}$ -

Le nombre de lacunes créées par unité de temps sur une catégorie de sites : A, B_{Fe} ou B_{Al} , est égal au nombre des lacunes qui en disparaissent. Nous allons calculer ces nombres par molécule.

Nombre des lacunes créées par seconde sur les sites A.

C' est le nombre des ions qui s'en vont d'un site A par seconde, nombre qui a déjà été calculé au § 8.2.3.

$$\begin{aligned} F_1^{B \rightarrow A} &= F_{A1}^{A \rightarrow B} + F_{Fe}^{A \rightarrow B} \\ &= C_{A1}^A \frac{n_A^B C_1}{2} \eta_{B_{A1}} f_{A1}^{A \rightarrow B} + C_{Fe}^A \frac{n_A^B C_1}{2} (y_{Fe} \eta_{B_{Fe}} + y_{A1} \eta_{B_{A1}}) f_{Fe}^{A \rightarrow B} \end{aligned} \quad (A.9)$$

Nombre des lacunes anihilées par seconde sur les sites A.

$$F_1^{A \rightarrow B} = \frac{C_1 \eta_A n_A^B}{2} (C_{Fe}^B f_{Fe}^{B \rightarrow A} + C_{A1}^B f_{A1}^{B \rightarrow A}) \quad (A.10)$$

Nombre des lacunes créées par seconde sur les sites B_{Fe}.

Il faut tenir compte ici non seulement des lacunes en provenance des sites A mais aussi de celles venant éventuellement des sites B_{A1} par des sauts directs entre sites B. On a donc :

$$F_1^{A \rightarrow B_{Fe}} + F_1^{B_{A1} \rightarrow B_{Fe}} = C_1 \eta_A n_{B_{Fe}}^A y_{Fe} C_{Fe}^B f_{Fe}^{B \rightarrow A} + C_1 \eta_{B_{A1}} n_B^B f_B^B \quad (A.11)$$

en appelant n_B^B le nombre des sites B proches voisins d'un site B donné ($n_B^B = 6$) et f^B la quantité :

$$f^B = C_{Fe}^B f_{Fe}^{B \rightarrow B} + C_{A1}^B f_{A1}^{B \rightarrow B} \quad (A.12)$$

Nombre des lacunes anihilées par seconde sur les sites B_{Fe}.

$$F_1^{B_{Fe} \rightarrow A} + F_1^{B_{Fe} \rightarrow B_{A1}} = C_1 \eta_{B_{Fe}} n_B^A f_{Fe}^{A \rightarrow B} + C_1 \eta_{B_{Fe}} n_B^B f^B \quad (A.13)$$

Les relations décrivant l'équilibre sont donc, en simplifiant et en tenant compte de :

$$h_B^A = \frac{n_A^B}{2} = n_B^B = 6 \quad (A.14)$$

$$\eta_{B_{Fe}} y_{Fe} C_{Fe}^A f_{Fe}^{A \rightarrow B} + \eta_{B_{A1}} (C_{A1}^A f_{A1}^{A \rightarrow B} + C_{Fe}^A y_{A1} f_{Fe}^{A \rightarrow B}) = \eta_A (C_{Fe}^B f_{Fe}^{B \rightarrow A} + C_{A1}^B f_{A1}^{B \rightarrow A}) \quad (A.15)$$

$$\eta_A y_{Fe} C_{Fe}^B f_{Fe}^{B \rightarrow A} + \eta_{B_{A1}} f^B = \eta_{B_{Fe}} f_{Fe}^{A \rightarrow B} + \eta_{B_{Fe}} f^B \quad (A.16)$$

Une relation analogue pourrait être obtenue à partir des nombres de lacunes créées et anihilées sur les sites B_{A1}. Mais cette relation ne serait pas indépendante des deux que nous venons d'écrire. Au total on possède trois relations entre les quantités η_A , $\eta_{B_{Fe}}$, $\eta_{B_{A1}}$:

$$A \eta_A - B \eta_{B_{Fe}} - C \eta_{B_{A1}} = 0 \quad (A.17)$$

$$D \eta_A - E \eta_{B_{Fe}} + F \eta_{B_{A1}} = 0 \quad (A.18)$$

$$\eta_A + \eta_{B_{Fe}} + \eta_{B_{A1}} = 1 \quad (A.19)$$

avec

$$A = C_{Fe}^B f_{Fe}^{B \rightarrow A} + C_{A1}^B f_{A1}^{B \rightarrow A} \quad (A.20)$$

$$B = y_{Fe} C_{Fe}^A f_{Fe}^{A \rightarrow B} \quad (A.21)$$

$$C = C_{Fe}^A y_{A1} f_{Fe}^{A \rightarrow B} + C_{A1}^A f_{A1}^{A \rightarrow B} \quad (A.22)$$

$$D = y_{Fe} C_{Fe}^B f_{Fe}^{B \rightarrow A} \quad (A.23)$$

$$E = f_{Fe}^{A \rightarrow B} + f^B \quad (A.24)$$

$$F = f^B \quad (A.25)$$

A partir de ces trois relations, on peut exprimer η_A , $\eta_{B_{Fe}}$, $\eta_{B_{Al}}$ en fonction des fréquences de sauts $f_{Fe}^{A \rightarrow B}$...

$$\eta_A = \frac{BF + CE}{G} \quad (A.26)$$

$$\eta_{B_{Fe}} = \frac{AF + CD}{G} \quad (A.27)$$

$$\eta_{B_{Al}} = \frac{EA - BD}{G} \quad (A.28)$$

$$\text{avec} \quad G = BF + CE + AF + CD + EA - BD \quad (A.29)$$

- RECHERCHE D'UNE SOLUTION -

L'équation (A.2), compte tenu des calculs précédents, permet d'aboutir à une équation différentielle de la forme :

$$\frac{dB}{dt} = 6 C_1 \frac{h(B)}{G(B)} \quad (A.30)$$

$h(B)$ et $G(B)$ sont des polynômes en B avec

$$d^\circ \text{ de } G(B) = d^\circ \text{ de } h(B) + 1 \quad (A.31)$$

Une racine de $h(B)$ est égale à B_1 correspondant à la valeur de B à l'équilibre - (A.30) donne donc une fonction B de la forme :

$$6 C_1 (t - t_0) = \log(B - B_1)^{a_1} + \sum_{i=2}^n \log(B - B_i)^{a_i} \quad (A.32)$$

$B_2 \dots B_n$ étant les racines de $h(B)$ autres que B_1 et t_0 une constante d'intégration dépendant des conditions aux limites.

Or, on a trouvé qu'expérimentalement B était bien représenté par une loi de la forme :

$$\frac{B - B_1}{B - B_2} = C^{te} \exp. \left(\frac{-t}{\tau} \right) \quad (A.33)$$

La constante de temps τ peut donc être identifiée à :

$$\tau = \frac{-\alpha_1}{6 C_1} \quad (A.34)$$

D'autre part τ est, du point de vue expérimental, décrit pratiquement par :

$$\tau \simeq \frac{1}{f_0 \exp \left(\frac{-E}{kT} \right)} \quad (A.35)$$

$(-\alpha_1)^{-1}$, homogène à une fréquence peut être mis sous la forme :

$$(-\alpha_1)^{-1} = C^{te} \nu f(W_1) \quad (A.36)$$

en appelant ν la fréquence de DEBYE ($\nu \simeq 10^{13}$) et $f(W_1)$ une fonction des énergies $W_{Fe}^{A \rightarrow B}$, $W_{Fe}^{B \rightarrow A}$, $W_{Al}^{A \rightarrow B}$, $W_{Al}^{B \rightarrow A}$. La constante de la formule (A.36) résulte du calcul de la décomposition de $\frac{G(B)}{h(B)}$ en éléments simples. Ainsi on peut voir qu'à un facteur numérique près, relativement peu différent de l'unité, on a :

$$f_0 \simeq \nu 6 C_1 \quad (A.37)$$

Ceci permet d'avoir un ordre de grandeur de la concentration en lacunes

$$C_1 \simeq \frac{f_0}{6 \nu} \simeq 5 \cdot 10^{-7} \quad (\text{A.38})$$

ANNEXE B

NOTE SUR LA MESURE DES MOMENTS MAGNÉTIQUES (MÉTHODE DE WEISS)

Pour justifier la méthode de WEISS il faut montrer qu'il y a proportionnalité entre la variation de flux atteignant les pièces polaires après extraction de l'échantillon, et le moment magnétique total de cet échantillon. Pour cela nous considéreront la configuration des champs magnétiques dans l'entrefer :

a) en l'absence de l'échantillon.

b) en présence de l'échantillon.

Dans le premier cas, nous supposons que le champ $\vec{H}_0$ est sensiblement uniforme. Les pièces polaires sont assimilées à deux plans infinis P_1 et P_2 .

En présence de l'échantillon, le champ $\vec{H}$ peut être considéré comme la superposition du champ $\vec{H}_0$ et d'un champ $\vec{h}$ créé par l'ensemble des charges magnétiques induites sur l'échantillon en présence des masses polaires, supposées infinies, et de perméabilité relative μ_p (grande devant l'unité). Le champ $\vec{h}$ peut être en principe calculé en tout point, par la théorie des images magnétiques. Elle consiste à remplacer l'influence des plans polaires par une suite infinie d'images magnétiques (figure B.1). Les charges portées par les premières images sont, en valeur absolue, k fois celles portées par l'échantillon lui-même, k étant donné par :

$$k = \frac{\mu_p - 1}{\mu_p + 1} \quad (B.1)$$

Les charges portées par les $n^{\text{ième}}$ images sont k^n fois celles portées par l'échantillon lui-même. On trouvera dans [43] la démonstration correspondante.

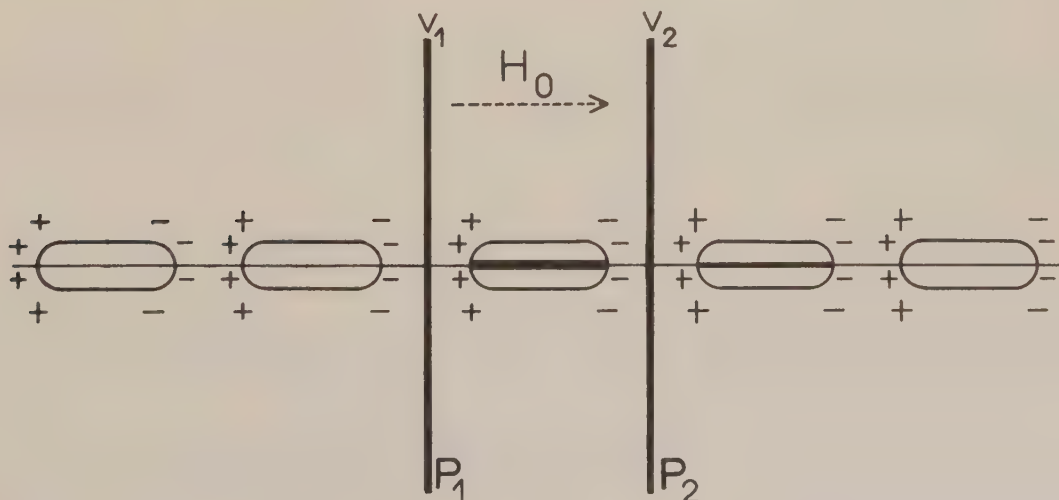


Figure B.1 - Images magnétiques produites par les plans polaires P_1 et P_2 .

Cela posé, une remarque d'ordre général peut être faite. Lorsqu'une géométrie est donnée (distance des plans polaires, forme et dimensions de l'échantillon, disposition de l'échantillon par rapport aux masses polaires), et qu'un état magnétique des pièces polaires (c'est-à-dire μ_p) est également donné, le champ h est en tout point de l'entrefer proportionnel aux masses magnétiques induites portées par l'échantillon. Ceci résulte directement du principe de superposition : h dérive en effet d'un potentiel scalaire v , tel que $\Delta v = 0$. Il en résulte que, dans le cadre des hypothèses énoncées ci-dessus, le flux de h à travers une surface quelconque est proportionnel aux masses magnétiques induites et donc aux moments des échantillons. C'est là le principe général de l'étalonnage de l'appareil.

Cependant, nous allons montrer maintenant que de telles hypothèses sont en général trop restrictives et qu'il est possible, en première approximation, de prouver que le flux ϕ ne dépend ni de la forme ni de la position de l'échantillon entre les plans polaires. Nous supposons pour cela que la perméabilité μ_p est très grande devant l'unité et que l'on peut poser $k = 1$. Les images magnétiques sont identiques à l'"objet" lui-même. Considérons alors un dipôle élémentaire constitué par deux masses magnétiques $-dm$ et $+dm$ situées à la distance δ et placées par rapport aux plans polaires P_1 et P_2 comme l'indique la figure B.2.

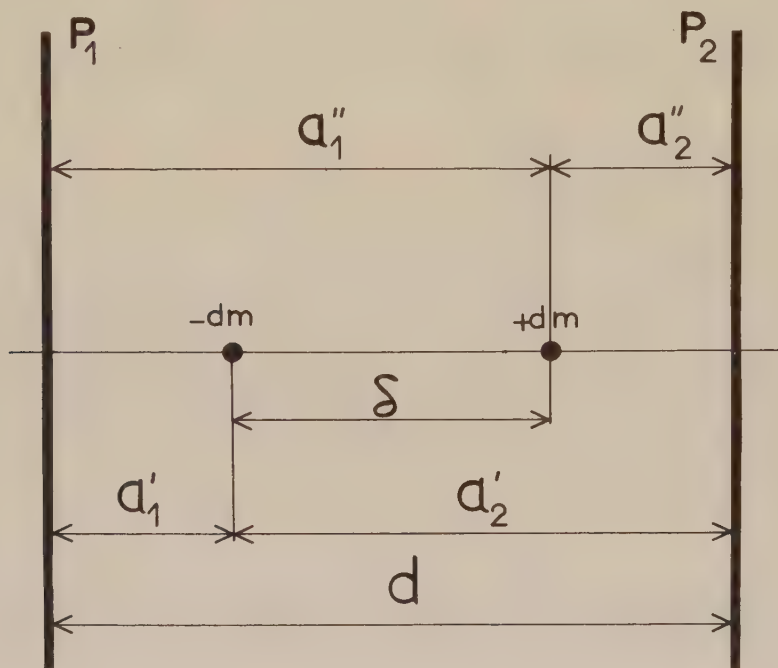


Figure B.2 - Doublet magnétique entre les plans polaires P_1 et P_2 .

Les masses magnétiques induites sur les plans polaires P_1 et P_2 (dont le potentiel magnétique peut être pris égal à zéro) par la masse magnétique $-dm$ considérée seule sont :

$$\left. \begin{aligned} dm'_1 &= dm \frac{a'_2}{d} \\ dm'_2 &= dm \frac{a'_1}{d} \end{aligned} \right\} \quad (B.2)$$

Il suffit, pour le voir, d'appliquer l'identité de Gauss, comme le fait DURAND ([43] p. 97) pour un cas analogue en électrostatique. Les masses magnétiques induites sur les plans P_1 et P_2 par la masse dm considérée seule sont, de même :

$$\left. \begin{aligned} dm''_1 &= -dm \frac{a''_2}{d} \\ dm''_2 &= -dm \frac{a''_1}{d} \end{aligned} \right\} \quad (B.3)$$

Les masses induites par le dipôle sur les plans P_1 et P_2 sont la somme des expressions précédentes soit :

$$\left. \begin{aligned} dm_1 &= dm'_1 + dm''_1 = dm \frac{\delta}{d} \\ dm_2 &= dm'_2 + dm''_2 = -dm \frac{\delta}{d} \end{aligned} \right\} \quad (B.4)$$

La valeur du flux d'induction traversant l'une des pièces polaires est ainsi :

$$d\varphi = 4\pi dm \frac{\delta}{d} = \frac{4\pi dM}{d} \quad (B.5)$$

en appelant $dM = \delta dm$ le moment magnétique du dipôle.

Un échantillon de volume V , aimanté dans le champ H peut être considéré comme un assemblage de dipôles magnétiques tels que celui que nous venons d'étudier. Le flux total φ dû à cet échantillon et traversant un des plans polaires sera donc :

$$\varphi = \frac{4\pi}{d} \int_V dM = \frac{4\pi M}{d} \quad (B.6)$$

Le flux φ est donc bien proportionnel au moment magnétique total M de l'échantillon.

Reste à savoir ce que valent les hypothèses que nous avons été amenés à faire pour arriver à ce résultat. Nous allons les examiner maintenant.

a) L'assimilation des pièces polaires à des plans infinis est justifiée par le fait que les lignes de force du champ h atteignant ces pièces polaires sont très concentrées au voisinage de l'échantillon.

b) Tant que les pièces polaires sont loin de la saturation magnétique, leur perméabilité peut être considérée comme très grande devant l'unité et l'expérience montre que l'erreur commise en supposant cette perméabilité infinie est négligeable. Cependant, il n'en est plus de même lorsqu'on approche la saturation c'est-à-dire lorsque l'on opère dans des champs suffisamment importants. Les charges magnétiques portées par les images diminuent. Il en résulte que la configuration du champ h se modifie : ce champ est moins concentré qu'auparavant et le flux atteignant les pièces polaires est plus petit. On tient compte de cet effet dans l'étalonnage de l'appareil comme l'indique WEISS [42].

BIBLIOGRAPHIE

- [1] S. HILPERT - Ber. Dt. Chem. Ges. 42 p. 2248-2261 (1909).
- [2] W.H. BRAGG - Nature 95, 566 1915 et Phil. Mag. 30,305-315 (1915).
- [3] T.F.W. BARTH et E. POSNJAK - Z. Kristallogr. 325-341 (1932).
- [4] L. NEEL - Annales Phys. série 12 Vol. 3, p. 137-198, Mars Avril 1948.
- [5] L. NEEL - Annales de l'Institut Fourier, p. 163-183 (1950).
- [6] R. PAUTHENET - Thèse Grenoble Mars 1951.
- [7] C.J. KRIESSMAN and S.E. HARRISON - Phys. Rev. Vol. 103, n° 4. p. 857-860, August 15, (1956).
- [8] Herbert B. CALLEN and KRIESSMAN - Phys. Rev. Vol. 103, n° 4. p. 851-856, August 15, (1956).
- [9] L.G. VAN UITERT - Journal of Applied Physics. Vol. 28, n° 4. p. 478-481, April 1957.
- [10] C. GUILLAUD - Le Journal de Physique et le Radium. tome 12. p. 239-248, Mars 1951.
- [11] Louis R. MAXWELL and STANLEY J. PICKART - Phys. Rev. Vol. 92, n° 5, Déc. 1. 1953.
- [12] E.W. GORTER - Philips Research Report 9, p. 295-320, 1954.
- [13] E.W. GORTER - P.I.R.E. p. 1945-1973, Déc. 1955.
- [14] J. Samuel SMART - Phys. Rev. Vol. 94, n° 4. p. 847-850, May 15, 1954.
- [15] W.A. YAGER, J.K. GALT, F.R. MERRIT and E.A. WOOD - Phys. Rev. Vol. 80, n° 4, p. 744-748, Nov. 15, 1950.
- [16] W.A. YAGER, J.K. GALT and F.R. MERRIT - Phys. Rev. Vol. 99, n° 4. p. 1203-1210, August 15, 1955.
- [17] D.W. HEALY - Jr. Phys. Rev. Vol. 86, n° 6. p. 1009-1013, June 15, 1952.
- [18] Daniel W. HEALY, Jr. And Richard A. JOHNSON - Phys. Rev. Vol. 104, n° 3. p. 634-636, Nov. 1. 1956.
- [19] P.A. MILES - Nature. Vol. 174, p. 177-178, July 24, 1954.
- [20] YOSIHARU TORIZUKA, YUSO KOJIMA and TOSIHIKO OKAMURA - Physica 26, p. 175-178, Mars 1960.
- [21] H. MAKRAM et R. KRISHNAN - Le Journal de Physique et le Radium, tome 23, p. 1000, Décembre 1962.
- [22] Thomas R. Mc GUIRE - Phys. Rev. Vol. 91, n° 1, p. 206, 1953.
- [23] Roald K. WANGSNESS - Phys. Rev. Vol. 91, n° 5. p. 1085-1091, Sept. 1. 1953.
- [24] Paul G. SHEWMON - Diffusion in Solids. Mc Graw Hill Book Company Inc. New-York, 1963.
- [25] H.G. VAN BUEREN - Imperfections in crystals second edition. North. Holland Publishing Company. Amsterdam 1961.
- [26] J. FRIEDEL - Défauts ponctuels et irradiations. Physique des Basses températures (Ecole d'été de physique théorique. Les Houches 1961). Presses Universitaires de France. Paris.

- [27] C. ZENER - Imperfection in Nearly Perfect Crystals. John Wiley and sons. Inc. p. 289-314, New-York, 1952.
- [28] C. ZENER - Phys. Rev. Vol. 71, n° 1, January 1, 1947.
- [29] A.D. Le CLAIRE - Phil. Mag. ser. 7 vol. 42, n° 330, July 1951.
- [30] A.D. Le CLAIRE - Phil. Mag. 3 p. 921, 1958.
- [31] R. LINDER, Å. ÅKERSTRÖM - Zeitschrift für Physikalische Chemie, Neue Folge, Bd. 6, S. p. 162-177, 1956.
- [32] N.S. GORBUNOV, V.I. IZVEKOV - Soviet Physics Ustekhi, vol. 3, n° 5, March, April 1961.
- [33] P. BRISSONNEAU - J. Phys. Chem. Solids. vol. 7, p. 22-51, 1958.
- [34] P. BRISSONNEAU, P. MOSER - Journal Phys. Soc. Japan, vol. 17, suppl. B1, p. 333-337, 1962.
- [35] A. BRAGIŃSKI, A. MARAIS et T. MERCERON - Journ. Phys. Soc. Japan, Vol. 17, Suppl. B1, p. 300-303, 1962.
- [36] S. KRUPÍČKA - Journ. Phys. Soc. Japan, Vol. 17, suppl. B1, p. 304-308, 1962.
- [37] Thérèse MERCERON - Thèse. Ann. Phys. t. 10, p. 121-153, 1965.
- [38] SHŪICHI IIDA, TOHRU INOUE - Journ. Phys. Soc. Japan, Vol. 17, suppl. B1, p. 281-287, 1962.
- [39] B. KUBOTA, A. YANASE, Y. TAWARA, Y. NEICHI, E. HIROTA - Journ. Phys. Soc. Japan, Vol. 17, Suppl. B1, p. 296-299, 1962.
- [40] A. VASSILIEV, J. NICOLAS, M. HILDEBRANDT - C.R. Acad. Sc. t. 256, p. 1235-1237, Février 1963.
- [41] R. PARKER, M.S. SMITH - J. Phys. Chem. Solids. Vol. 21, n° 1/2, p. 76-80, 1961.
- [42] P. WEISS et R. FORRER - Ann. de Phys. 10ème Série, t. XII, nov. 1929.
- [43] DURAND - Electrostatique et Magnétostatique. Masson et Cie, 1953.
- [44] H.G. BELJERS - Philips. Rep. 13, p. 10-16, 1958.
- [45] A. VASSILIEV - Thèse Paris, Oct. 1962.
- [46] D. POLDER - Phil. Mag. 40, 99, 1949.
- [47] C. KITTEL - Phys. Rev. Vol. 73, n° 2, January 15, 1948.
- [48] OKAMURA, TORIZUKA and KOJIMA - Phys. Rev. Vol. 88, p. 1425, 1952.
- [49] N. BLOEMBERGEN - P.I.R.E. p. 1259-1269, Oct. 1956.
- [50] H.B. CASIMIR - Philips Res. Rep. Vol. 6, p. 162-182, 1951.
- [51] G.G. SCOTT - Phys. Rev. Vol. 123, n° 2, p. 434, July 15, 1961.
- [52] E. SCHLÖMAN - A.I.E.E. Spéc. Publ. T. 91, p. 600-609, 1957.
- [53] G. ELBINGER - Die Naturwiss, p. 140, 1959.
- [54] YAFET, KITTEL - Phys. Rev. Vol. 87, n° 2, p. 290-94, 1952.
- [55] Claude DELORME - Thèse. Grenoble. Oct. 1956.
- [56] F.A. KRÖGER and H.H. VINK - Solid State Physics. Vol. 3, p. 307-435. Academic Press. inc. Publishers. New-York, 1956.
- [57] M. PAULUS et Ch. GUILLAUD - Journal of the Physical Society of Japan, Vol. 17, supp. B1, p. 632-640, 1962.

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

"ETAT ACTUEL DES TECHNIQUES DE MESURES ET RESULTATS OBTENUS
PAR LES MESURES DE CHALEURS SPECIFIQUES AUX TRES BASSES
TEMPERATURES (PARTICULIEREMENT POUR
LES SUBSTANCES MAGNETIQUES)."

Vu et approuvé :
Paris, le 8 mars 1966
Le Doyen de la Faculté des Sciences,
Marc ZAMANSKY

Vu, et Permis d'imprimer :
Le Recteur de l'Académie de Paris,
Jean ROCHE

IMPRIMERIE LOUIS-JEAN

Ouvrages scientifiques

TYPO-OFFSET

GAP (Hautes-Alpes)

Dépôt légal n° 332
1966

